

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR MARTIAL CHABANEL

**ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES COMPLEXES FORMES A PARTIR
DU BROMURE DE LITHIUM DANS L'ETHER DIETHYLIQUE**

LES COMPOSES SOUFRE - AZOTE

SOUTENUES LE 19 AVR. 1966, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. J. BARRIOL	Président
Mlle M.L. JOSIEN	Invitée
M. J. AUBRY	Examineurs
M. J. BASTICK	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555807_0003

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR MARTIAL CHABANEL

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES COMPLEXES FORMES A PARTIR
DU BROMURE DE LITHIUM DANS L'ETHER DIETHYLIQUE

LES COMPOSES SOUFRE - AZOTE

SOUTENUES LE 19 AVR. 1966, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. J. BARRIOL	Président
Mlle M.L. JOSIEN	Invitée
M. J. AUBRY	Examineurs
M. J. BASTICK	



UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens Honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION - ROUBAULT.

Professeurs Honoraires : MM. CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE
EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONG-
CHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE -
GUERIN - WAHL.

Maîtres de Conférences Honoraires : MM. LIENHART - PIERRET.

MM.		PROFESSEURS	
URION	Chimie biologique	GAYET	Physiologie
DELSARTE	Analyse supérieure	MALAPRADE	Chimie
ROUBAULT	Géologie	MANGENOT	Botanique
CAPELLE	Mécanique rationnelle	HADNI	Physique
VEILLET	Biologie animale	BONVALET	Mécanique appliquée
BARRIOL	Chimie théorique	KERN	Minéralogie
BIZETTE	Physique	BASTICK	Chimie
GUILLIEN	Electronique	DUCHAUFOUR	Pédologie
GIBERT	Chimie physique	NEEL	Chimie orga. industrielle
LEGRAS	Mécanique rationnelle	GARNIER	Agronomie
BOLFA	Minéralogie	WEPPE	Minéralogie appliquée
NICLAUSE	Chimie générale	BERNARD	Géologie appliquée
FAIVRE	Physique appliquée	CHAMPIER	Physique
AUBRY	Chimie minérale	REGNIER	Physico-chimie
DUVAL	Chimie	GAY	Chimie biologique
COPPENS	Radiogéologie	WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	CONDE	Zoologie
SUHNER	Physique expérimentale	STEPHAN	Zoologie
HILLY	Géologie	EYMARD	Calcul dif. et intégral
LE GOFF	Génie chimique	LEVISALLES	Chimie organique
CHAPON	Chimie biologique	Mme HERVE	Méthodes math. de la phys.
HEROLD	Chimie miné. indust.	GOSSE	Mécanique physique
SCHWARTZ B.	Exploitation minière		

MAITRES DE CONFERENCES

MM.			
ROCCI	Géologie	JANOT	Physique M.P.C. (Epinal)
VUILLAUME	Psychophysiologie	JACQUIN	Pédologie et Chim. agric.
Mme BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal)	CACHAN	Entomologie appl.(ENSA)
GUDEFIN	Physique	MARTIN	Chimie M.P.C.
HORN	Physique propédeutique	MAINARD	Physique M.G.P.
FRENTZ	Biologie animale	DEPAIX	Probabilités et statist.

AUROUZE	Géologie	LALANNE	Mécanique (I.S.I.N.)
MARI	Chimie (I.S.I.N.)	OVAERT	Mathématiques
LAFON	Physique (I.S.I.N.)	PAULMIER	Mécanique expérimentale
FELDEN	Phys. théor. et nucléaire	VILLERMAUX	Génie chimique
FLECHON	Physique M.P.C.	HILY	Mathématiques M.P.C.
VIGNES	Métallurgie	GEORGE	Mathématiques S.P.C.N.
Mlle HUET	Mathématiques S.P.C.N.	PAIR	Mathématiques appliquées
DEVIOT	Physique du solide		
BLAZY	Minéralogie appliquée (ENSG)		
BALESDENT	Thermo. chim. appliquée	N.	Mécanique des fluides (I.S.I.N.)
		N.	Physiologie animale

SECRETAIRE PRINCIPAL : C. CARON

A ma femme

A mes parents

A Monsieur le Professeur BARRIOL

Hommage respectueux

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Théorique de la Faculté des Sciences de Nancy, sous la direction de Monsieur le Professeur J. BARRIOL. L'intérêt qu'il a porté à ces recherches a été pour moi un encouragement constant et efficace. Son enseignement si vaste et surtout son exemple de tous les jours m'apportent un enrichissement inestimable. Aussi m'est-il agréable de lui exprimer ici mon attachement et ma sincère gratitude.

Je prie Mademoiselle M.L. JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, d'agréer mes plus vifs remerciements pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de venir à Nancy participer à mon Jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J. AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy et à Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ces recherches et pour l'aide matérielle qu'ils m'ont fournie. Je tiens à rappeler que ce travail est le prolongement de la thèse de G. MONNIER effectuée sous la direction de Monsieur le Doyen J. AUBRY.

Ma reconnaissance va également au Centre National de la Recherche Scientifique et particulièrement à Monsieur le Professeur Ch. SADRON, Directeur du Centre de Recherches Macromoléculaires de Strasbourg, qui m'a fait l'honneur de bien vouloir parrainer ces recherches.

Je remercie aussi P. BONNET pour sa collaboration, spécialement en ce qui concerne les mesures de constante diélectrique.

Mes remerciements vont à tous mes camarades du Laboratoire, en particulier à B. DEVIOT et à P. ROYER qui m'ont aidé dans les questions matérielles, ainsi qu'à P. GRANGER qui a effectué les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire. Je remercie également Mademoiselle M.M. CLAUDON qui a souvent mis son laboratoire à ma disposition.

Je remercie enfin Madame MAJERCSIK pour le travail difficile de la composition et Messieurs L. LECLERC, J.P. SARTEAUX et Cl. DEFFAUX qui, grâce à leur compétence, m'ont permis de réaliser rapidement des montages très divers.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
PARTIE EXPERIMENTALE.....	2
CHAPITRE I - Mesures de cosolubilité.....	4
CHAPITRE II - Propriétés physico-chimiques d'un système comportant des complexes.....	8
CHAPITRE III - La méthode des variations continues dans le cas de deux complexes.....	15
CHAPITRE IV - Méthode du rapport molaire et polymérisation du bromure de lithium.....	21
CHAPITRE V - Spectres d'absorption des complexes.....	28
CHAPITRE VI - Mesures de masse moléculaire.....	35
CHAPITRE VII - Etude théorique de la polymérisation du bromure de lithium en phase vapeur.....	43
CHAPITRE VIII - Etude des solutions de bromure de lithium dans l'éther diéthylique.....	53
CONCLUSION.....	62
NOTES ANNEXES.....	64
BIBLIOGRAPHIE.....	68

INTRODUCTION

Ce travail se place à la suite de la thèse de Monsieur MONNIER, thèse effectuée sous la direction de Monsieur le Doyen AUBRY. Ses recherches concernaient les réactions des sels minéraux en solution dans l'éther diéthylique anhydre ; l'un des résultats important de sa thèse a été l'obtention de complexes bromés des métaux de transition. Le travail qui nous a été confié au laboratoire de Chimie Théorique par Monsieur le Professeur BARRIOL a été de préciser la structure des corps obtenus, problème qui n'avait pas été abordé par MONNIER.

Nous avons d'abord repris les techniques de cosolubilité utilisées par MONNIER et montré qu'elles ne permettent de résoudre le problème que dans le cas d'un complexe unique et parfait. Nous avons alors entrepris une étude par les techniques physico-chimiques (spectrophotométrie d'absorption, mesures de constante diélectrique) et nous avons pu mettre en évidence de nouveaux complexes et préciser leur constante de formation.

Certains résultats de cette étude nous ont conduits à examiner le problème de la structure des solutions éthérées de bromure de lithium ; l'utilisation des lois de Raoult nous a fait conclure à une auto-association des sels en solution dans l'éther. Du point de vue théorique ces résultats nous ont permis d'établir un parallèle avec l'auto-association de LiBr en phase vapeur et d'aborder le problème de la solvation.

En résumé nous avons contribué à l'étude des complexes bromés des métaux de transition dans l'éther et précisé la structure des solutions de LiBr selon un schéma susceptible d'être adapté à d'autres sels et d'autres solvants.

1.- Préparations et purifications.

a) - L'éther diéthylique.

L'éther doit être exempt de traces d'eau et de peroxydes ; en effet l'eau fait précipiter le bromure de lithium sous forme d'hydrate $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$, et les peroxydes l'oxydent en donnant du brome qui absorbe dans l'ultra-violet (complexe LiBr_3 qui absorbe à $268 \text{ m}\mu$). L'éther technique est séché sur deux étages successifs de sodium, distillé et stocké sur sodium en fil et soude pulvérulente ; il est filtré avant utilisation sur des filtres plissés séchés quelques heures à l'étuve à 130°C .

b) - Les sels minéraux.

La plupart des bromures hydratés sont des produits commerciaux. MnBr_2 , CoBr_2 et CdBr_2 sont obtenus anhydres en laissant séjourner le produit hydraté à l'étuve à 130°C . ceci n'est pas possible pour CuBr_2 , trop fragile qui doit être simplement séché sous vide à température ordinaire ; par chauffage MgBr_2 hydraté se décompose en donnant des oxybromures et on doit le préparer par action directe du brome sur le métal. HgBr_2 est préparé par barbottage de brome dans le mercure à 300°C (84) ; HgBr_2 sublimé est recueilli sur les parties froides et n'est pas hygroscopique. Les préparations in situ par action directe du brome sur le métal sous éther (8, 12, 13), sont à déconseiller ; en effet le brome réagit toujours plus ou moins sur l'éther en donnant des produits secondaires très gênants pour des études physico-chimiques.

Le bromure de lithium peut être desséché à l'étuve à 130°C (1), à condition d'être finement pulvérisé ; aussi est-il plus rapide et plus sûr de le dessécher à l'étuve à 180°C ; il en est de même pour ZnBr_2 .

LiClO_4 est préparé par action de HClO_4 sur LiOH en milieu aqueux ; pour déshydrater LiClO_4 (4) on le chauffe progressivement jusqu'à 260°C ; on fait alors le vide sur le produit qui est fondu, et on le maintient ainsi pendant environ 1 heure. AgClO_4 est préparé par action de l'acide perchlorique sur Ag_2O ; l'excès d'acide perchlorique est éliminé par plusieurs ébullitions jusqu'à pH neutre ; AgClO_4 est ensuite séché à 130°C à l'étuve ; il est exempt de chlorures.

2.- Manipulations et dosages.

Les manipulations se font dans une boîte à gants construite au laboratoire ; l'atmosphère d'azote est maintenue sèche à l'aide de desséchants solides : P_2O_5 ou LiBr ; ce dernier offre l'avantage d'une très bonne capacité d'absorption et d'une régénération facile par chauffage. La verrerie est séchée à 130°C à l'étuve.

On peut en principe doser un sel dissous dans l'éther par simple évaporation de l'éther ; mais il est généralement plus facile et plus précis de faire passer le sel dans l'eau, d'évaporer l'éther et d'effectuer alors un dosage chimique.

Les ions Br^- et Ag^+ sont dosés par la méthode de Volhard (85, 87a). Les ions Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} et Cd^{2+} sont dosés par complexometrie avec le sel disodique de l'EDTA (86, 87b). Pour Co^{2+} et Cu^{2+} , les indicateurs sont respectivement la murexide et le PAN ou (pyridil-2'-azo)-1-naphtol-2. Pour les autres ions l'indicateur est le noir d'ériochrome T ; dans le cas de Mn^{2+} un peu d'acide ascorbique est introduit préalablement au tampon pour éviter l'oxydation en MnO_2 .

CHAPITRE I

MESURES DE COSOLUBILITE

1. Solubilité des sels minéraux. Les sels solubles dans l'éther diéthylique sont assez peu nombreux. La liste que nous indiquons ici est partielle, de nombreux sels n'ayant pas été étudiés en solution dans l'éther, et limitée à des ions minéraux de valence 1 ou 2. Indiquons :

- a) Les sels de lithium possédant un gros anion monovalent (1,3,4,6) (Br^- , I^- , ClO_4^- , BH_4^- , AlH_4^-). Ces sels sont très solubles (de 1 à 6 mole/litre).
- b) Le perchlorate d'argent (0,09 mole/litre)⁽⁵⁾.
- c) Les perchlorates de certains métaux bivalents (1).
- d) Les bromures de certains métaux bivalents, étudiés ci-dessous.

Les sels alcalins, sauf ceux de lithium, sont insolubles. Pour plus de détails on pourra se reporter à la thèse de MONNIER ⁽¹⁾.

2. Le comportement des bromures de métaux bivalents. Les principaux métaux bivalents dont les bromures sont solubles dans l'éther sont Be, Mg, Co, Zn, Sn, Hg.

MgBr_2 a un comportement assez particulier puisque, au-dessus de 22°C, il donne dans l'éther deux phases liquides : la phase supérieure est une solution diluée de MgBr_2 dans l'éther (0,13 mole/litre), et la phase inférieure correspond à la composition approximative MgBr_2 , 3,5 Et_2O ^(7,8,9).

Parmi ces bromures CoBr_2 , ZnBr_2 et HgBr_2 sont étudiés dans la suite. A 25°C, leurs solubilités sont, en mole/litre : 0,01, 5 et 0,075 (1,10,11).

Les bromures des métaux bivalents suivants : Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Cd ont une solubilité sensiblement nulle. MONNIER a montré que, à l'exception de ceux de Cr et de Ni, ces bromures sont fortement solubles dans les solutions concentrées de bromure de lithium dans l'éther. CoBr_2 devient également très soluble.

Les notations suivantes sont adoptées dans la suite :

concentration globale en $\text{MgBr}_2(\text{M})$: c_{M}
 " " " $\text{LiBr}(\text{A})$: c_{A}

MONNIER^(1,2) commence par saturer l'éther en A ($c_A = 1,18$ mole/litre). La solution obtenue est ensuite saturée en M ; il trouve alors $c_M = 0,59$; le rapport c_A/c_M est donc égal à 2 ; il est logique d'en déduire qu'il y a formation du complexe parfait MA_2 , ou Li_2MBr_4 . Ce phénomène est analogue à la formation du complexe K_2HgI_4 dans l'eau : on l'obtient par action d'une solution de KI sur HgI_2 insoluble dans l'eau pure.

3. Différents types de cosolubilité MBr_2 - LiBr. Dans son étude de cosolubilité, MONNIER ne fait varier aucun paramètre. Dans le présent travail, les solutions mixtes ont une concentration en LiBr variable, c_A , et sont saturées en MBr_2 en concentration c_M . Le système dépend d'un paramètre puisque c_A et c_M sont liées par une condition de nature physique. $ZnBr_2$ étant lui-même très soluble ne peut entrer dans le cadre de cette étude.

L'étude expérimentale permet de distinguer plusieurs types de comportement :

a) Cas de Cr et Ni. MONNIER a montré que $CrBr_2$ et $NiBr_2$ restent insolubles dans les solutions étherées de LiBr.

b) Cas de Mn, Cu et Cd. Le cas de $MnBr_2$ a été particulièrement étudié ici ; sur la figure I, 1, courbe a, le rapport $R = c_A/c_M$ est porté en fonction de c_M ; il est sensiblement égal à 2 dans tout le domaine étudié. Ainsi, le complexe MA_2 est le seul formé et il est parfait dans ce domaine de concentration. MONNIER lui attribue une solubilité égale à 0,59 mole/litre ; il est en fait possible de préparer des solutions plus concentrées ($c_M > 1$ mole/litre) en agitant sous éther du bromure de lithium et du bromure de manganèse en excès.

Le même comportement a été observé pour $CuBr_2$ et $CdBr_2$.

c) Cas de Co. $CoBr_2$ est légèrement soluble dans l'éther. La détermination exacte de sa solubilité est délicate car les traces d'eau la font croître considérablement (voir note annexe I). Dans l'éther tel que nous le purifions (cf partie expérimentale), la valeur de cette solubilité est bien reproductible et égale à 0,01 mole/litre ; MONNIER donne 0,014 mole/litre.

Comme dans le cas de $MnBr_2$ on porte $R = c_A/c_M$ en fonction de c_M (figure I, 1, courbe b). Dans l'hypothèse d'un complexe unique MA_2 parfait, il est possible de calculer la courbe théorique $R(c_M)$. En effet :

$$\begin{aligned} c_M &= [MA_2] + [M] \\ c_A &= 2[MA_2] \\ R &= 2 \left[1 - [M] / c_M \right] \end{aligned} \quad \text{avec } [M] \approx 0,01 \text{ mole/litre}$$

D'où

Cette courbe théorique représente mal les résultats expérimentaux (figure I, 1, courbe c). A elle seule, la courbe de cosolubilité ne suffit pas à apporter la solution du problème.

Comme on le montrera (chapitre II) l'étude spectrophotométrique permet de tirer des conclusions précises ; dans le domaine de concentration étudié il y a formation de deux complexes MA et MA₂ très stables vis-à-vis de A si bien que [A] ≈ 0. De plus :

$$\frac{[M] [MA_2]}{[MA]^2} \approx 0,03$$

La courbe théorique (courbe b) coïncide avec les résultats expérimentaux lorsque l'on utilise ces nouvelles hypothèses.

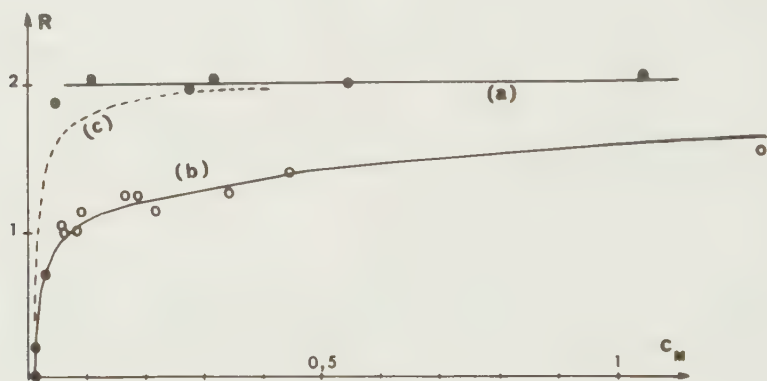


Figure I, 1. - Mesures de Cosolubilité

d) Cas de Hg. Le bromure mercurique est légèrement soluble dans l'éther (0,075 mole/litre). Les mesures de cosolubilité devraient donc donner des résultats analogues à ceux obtenus pour le bromure de cobalt.

Mais l'addition de LiBr provoque aussitôt la séparation de la solution en deux phases. Le système est alors complètement déterminé (une phase solide et deux phases liquides en équilibre). La phase supérieure est très diluée : $c_M = 0,08$ mole/litre et $c_A = 0,03$ mole/litre. La phase inférieure est très concentrée et de composition molaire approximative : éther 60 %, HgBr₂ 25 %, LiBr 15 % ; sa densité est égale à 1,9 . Dans ce cas, les mesures de cosolubilité ne peuvent nous apporter aucun renseignement au sujet des interactions existant dans le système.

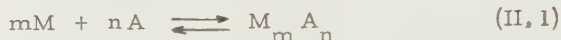
La séparation de la solution en deux phases liquides est analogue à celle qui se produit dans le système MgBr₂ - Et₂O. Le même phénomène

a été signalé dans la bromation directe de certains éléments (Mn, Cd, Bi) sous éther (12, 13).

En conclusion, les mesures de cosolubilité permettent de poser le problème de la formation de complexes dans les systèmes MBr_2 - LiBr ; elles n'apportent une solution au problème que dans les cas les plus simples. Dans les cas plus compliqués, et dans les cas où elles ne sont pas applicables, il est nécessaire de recourir à des techniques physico-chimiques plus élaborées dont l'étude fait l'objet des prochains chapitres.

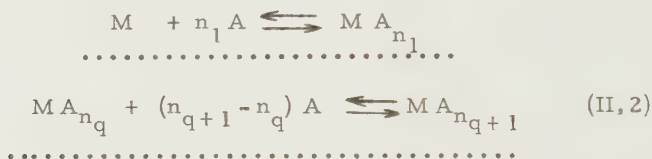
PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES
D'UN SYSTEME COMPORTANT DES COMPLEXES

1. Généralités. Soit une solution contenant deux solutés M et A. M et A forment un complexe s'ils s'associent selon une réaction équilibrée. Le schéma en est donc :



Si m et n sont tous deux différents de 1 le complexe formé est dit polynucléaire ; le cas contraire, où le complexe est dit mononucléaire, est de loin le plus étudié, et sera le seul cas pris en considération ici.

Les réactions successives s'écrivent donc :



avec $n_1 \dots n_q \dots$ entiers rangés en ordre croissant.

Par exemple, les ions Cu^{2+} et Cl^- réagissent en formant les complexes $CuCl^+$, $CuCl_2$, $CuCl_3^-$ et $CuCl_4^{2-}$ (14).

2. Choix d'une grandeur physico-chimique. Sauf dans le cas très particulier des complexes inertes (15), on ne peut envisager de séparer les différentes espèces chimiques en équilibre.

L'étude de complexes éventuels passe donc par l'étude du système global ; il comporte le solvant, ce qui n'a pas réagi des solutés initiaux, et éventuellement les complexes. Ces différents solutés sont en concentrations $c_1, c_2, \dots, c_i, \dots$. Considérons une propriété physico-chimique du système, repérée par une grandeur $G(c_1, c_2, \dots, c_i, \dots)$; dans le solvant pur G prend la valeur G_0 .

Différentes caractéristiques rendent une propriété physico-chimique plus ou moins efficace dans l'étude des complexes. Ces caractéristiques sont résumées ci-dessous :

1) Linéarité. La linéarité s'exprime par la relation :

$$G - G_0 = \sum_i \delta_i c_i \quad (II, 3)$$

où les δ_i sont des constantes.

La condition de linéarité n'est, en général, vérifiée qu'en solution diluée ; on la suppose vérifiée dans tous les cas étudiés ici.

2) Sélectivité. Une grandeur est parfaitement sélective si tous les δ_i sont nuls sauf un. La potentiométrie est une technique sélective, permettant de mesurer l'une des concentrations. Dans ce cas, l'interprétation des résultats est beaucoup simplifiée.

3) Non-additivité. Certaines propriétés, comme la densité ou l'indice de réfraction, varient peu qu'il y ait ou non formation de complexes. De telles propriétés sont donc peu favorables pour la mise en évidence et l'étude des complexes.

4) Nombre d'informations. Sur un système donné, une propriété physico-chimique complètement définie fournit une seule information : par exemple, la densité ou la tension de vapeur. Mais si la propriété dépend d'un paramètre que l'on peut faire varier (la longueur d'onde pour l'absorption de la lumière), on obtient sur le système autant d'informations qu'il y a de valeurs du paramètre. Ainsi, un spectre d'absorption fournit plusieurs informations.

5) Précision. La valeur de $G(c_i) - G_0$ permet de mesurer c_i avec une certaine précision.

6) Sensibilité. La sensibilité, pour l'un des solutés, est définie par la plus petite valeur de c_i donnant une valeur mesurable de $G(c_i) - G_0$.

7) Gamme de concentration. La largeur de la gamme de concentration a une grande importance pour la détermination et la validité des constantes d'équilibre.

Il y a enfin des cas où la nature du milieu rend difficile ou impossible l'application de certaines techniques ; par exemple, les mesures potentiométriques ne sont praticables que dans un milieu suffisamment conducteur et les mesures diélectriques dans un milieu suffisamment isolant.

Pour les solutions de sels dans l'éther, la spectrophotométrie dans le domaine visible et proche ultra-violet s'est révélée la technique la plus efficace, à cause de sa sensibilité, de sa bonne précision et du nombre d'informations qu'elle permet de recueillir ; la condition de linéarité est alors la loi de BEER-LAMBERT. La mesure des constantes diélectriques donne aussi des renseignements utiles lorsqu'on n'est pas gêné par la conductivité des solutions.

3. Méthodes expérimentales d'étude des complexes. Il existe un assez grand nombre de méthodes ; leur domaine d'application dépend des techniques employées, du nombre de complexes et de leur stabilité. Deux méthodes sont

particulièrement adaptées au cas des complexes peu dissociés : la méthode des variations continues (méthode de JOB) et la méthode du rapport molaire.

a) Méthode des variations continues. Dans cette méthode⁽¹⁶⁾ :

$$c_A + c_M = \text{Constante} \quad (\text{II}, 4)$$

ce qui peut s'exprimer par :

$$\begin{aligned} c_A &= c x \\ c_M &= c (1 - x) \end{aligned} \quad (\text{II}, 5)$$

où x est un paramètre compris entre 0 et 1.

Pour chaque valeur de x on mesure la valeur $G(x)$ que prend une certaine propriété physico-chimique. S'il n'y avait pas formation de complexe, on obtiendrait la valeur $G'(x)$. Avec (II,3) G' s'écrit :

$$G' = G_0 + \delta_1 x c + \delta_2 (1 - x) c \quad (\text{II}, 6)$$

où δ_1 et δ_2 sont respectivement les incréments de A et de M.

L'écart à l'additivité $\Delta G(x)$ est alors défini comme la différence $G - G'$. L'hypothèse de linéarité étant supposée vérifiée pour tous les solutés, complexes ou non, il y a formation de complexes si $\Delta G(x)$ n'a pas une valeur identiquement nulle.

b) Méthode du rapport molaire. Cette méthode^(17, 18) est assez analogue à celle des variations continues, mais la condition sur les concentrations est :

$$c_M = \text{Constante} \quad (\text{II}, 7)$$

La variable est alors : $c_A/c_M = R$, rapport molaire.

S'il n'y avait pas formations de complexes, $G(R)$ aurait la valeur :

$$G'(R) = G_0 + \delta_2 c_M + \delta_1 c_M R \quad (\text{II}, 8)$$

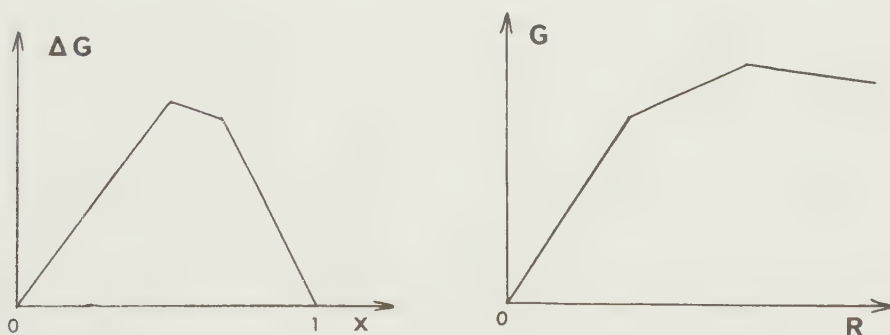
Lorsqu'il y a formation de complexes, la mesure de $G(R)$ est en général différente de la valeur ainsi calculée.

4. Etude du cas limite de complexes formés par stades successifs. Considérons les différentes valeurs possibles de n , rangées par ordre croissant : $n_1, n_2, \dots, n_q, \dots, n_r$. Les différents solutés peuvent être rangés par ordre de teneurs croissantes en A dans la molécule :



La formation des complexes a lieu par stades si, à l'équilibre, il ne peut y avoir en présence que 2 solutés qui sont 2 termes consécutifs de la suite définie ci-dessus. On peut dire plus simplement que les complexes sont "parfaits" mais ce terme est ambigu lorsqu'il y a plus d'un complexe.

La courbe de variations continues $\Delta G(x)$ et la courbe de rapport molaire $G(R)$ ont alors l'aspect de lignes brisées. Pour $\Delta G(x)$, les cassures ont pour abscisse $n_q/(1+n_q)$, et pour $G(R)$ elles ont pour abscisse n_q . Dans les deux cas (figure II, 1), la forme des courbes donne les valeurs de n_q . Cependant, certaines cassures peuvent être trop peu accentuées pour être visibles ; c'est une des raisons pour lesquelles il est intéressant de pouvoir mesurer plusieurs grandeurs indépendantes.



Figures II, 1

Complexes parfaits

Cette méthode sera employée dans les cas proches du cas limite ci-dessus. Dans le cas où il existe plus d'un complexe, il n'y a pas de méthode générale et rigoureuse de détermination de la stoechiométrie. Aussi, cette détermination comporte-t-elle souvent au départ une part d'empirisme ; le nombre d'options vraisemblables est généralement très limité, et le calcul complet des courbes permet de justifier a posteriori la détermination directe de la stoechiométrie.

5. Application à quelques systèmes $\text{MBr}_2 - \text{LiBr}$. Les solutés MBr_2 et LiBr sont désignés respectivement par M et A.

a) Cas du bromure de zinc. Les courbes des variations continues, $\Delta G(x)$, ont été construites pour les mesures de constante diélectrique faites en collaboration avec P. BONNET⁽¹⁹⁾ (concentrations = $5,4 \cdot 10^{-2}$ et $2,7 \cdot 10^{-2}$ mole/litre). Ces courbes possèdent deux extremums, ce qui suffit à montrer qu'il y a formation de plus d'un complexe (figure II,2)

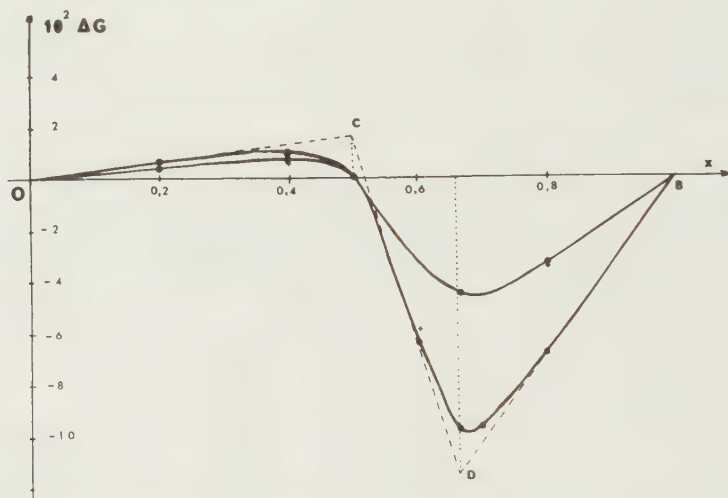


Figure II,2.- Système $\text{ZnBr}_2 - \text{LiBr}$ (Mesures de constante diélectrique)

Si l'on trace la ligne brisée OCDB formée par les tangentes aux extrémités de la courbe et par celle au point d'inflexion, on constate que cette ligne brisée est très proche de la courbe expérimentale, et ne s'en éloigne notablement qu'aux cassures C et D. Les points C et D ont pour abscisse 0,5 et 0,66 ce qui correspond exactement à la stoechiométrie des complexes MA et MA_2 .

b) Cas du bromure de cobalt. Ce cas a été étudié par les deux méthodes avec des mesures spectrophotométriques.

Les courbes $\Delta G(x)$ sont tracées (figure II,3) pour la concentration $c_M = 2,94 \cdot 10^{-3}$ mole/litre, et pour les longueurs d'onde $\lambda_1 = 620 \text{ m}\mu$; $\lambda_2 = 700 \text{ m}\mu$ et $\lambda_3 = 720 \text{ m}\mu$. Ces longueurs d'onde correspondent à des maximums d'absorption des complexes, donc à des écarts à l'additivité importants. En traçant de la même manière que dans le cas précédent les lignes brisées les plus proches des courbes, on obtient les valeurs suivantes pour les abscisses des cassures : pour λ_1 , 0,47 et 0,67 ; pour λ_2 , 0,48 et 0,65 ; pour λ_3 , 0,64.

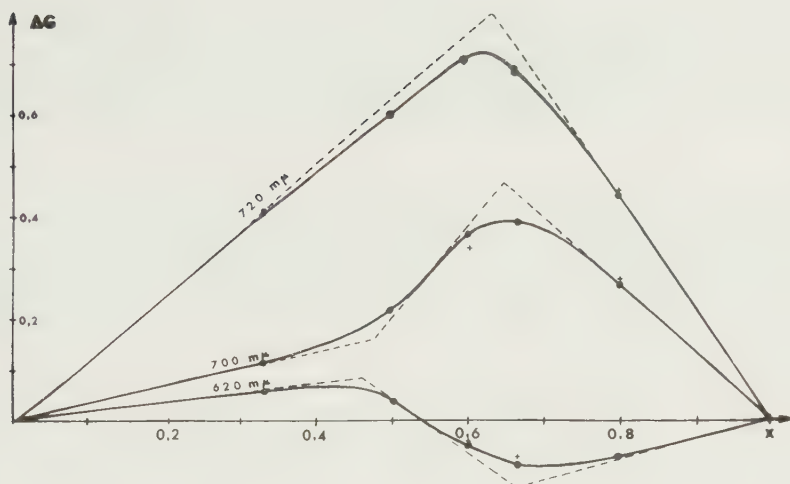


Figure II, 3. - Système $\text{CoBr}_2\text{-LiBr}$ (Méthode des variations continues)

Ces résultats sont déjà moins proches des valeurs théoriques 0,5 et 0,66 valables pour deux complexes MA et MA_2 formés par stades successifs. Ceci est lié au fait que les complexes sont plus dissociés que dans le cas du zinc. Pour la valeur λ_3 il n'y a qu'une cassure, ce qui pourrait faire croire à l'existence du seul complexe MA_2 s'il n'y avait pas de mesures faites à d'autres longueurs d'onde.

Les courbes $G(R)$, construites pour la concentration $c_M = 1,2 \cdot 10^{-3}$ mole/litre (figure II, 4), permettent aussi d'obtenir les mêmes résultats.

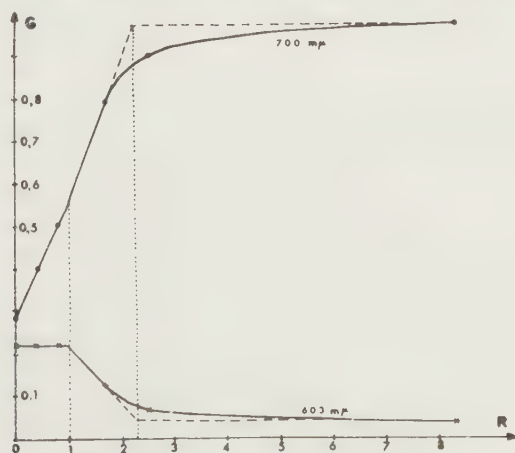


Figure II, 4. - Système CoBr-LiBr (Méthode du rapport molaire)

c) Cas du bromure de mercure. Le cas du bromure de mercure est de loin le plus défavorable. En effet, le spectre d'absorption est très pauvre et se situe dans la zone 220-300 m μ où les mesures sont moins précises que dans le domaine visible. Comme le coefficient d'extinction est très élevé, il faut utiliser des concentrations très faibles pour lesquelles les complexes sont notablement dissociés.

Les courbes de rapport molaire $G(R)$ sont construites (figure II,5) pour les longueurs d'onde 250 et 270 m μ . Pour $\lambda = 250$ m μ , $G(R)$ croît de manière linéaire jusqu'à $R \simeq 2,3$ et ensuite beaucoup plus lentement. Pour $\lambda = 270$ m μ , la croissance est linéaire jusqu'à $R \simeq 1$. Il est donc logique de penser qu'il y a formation de deux complexes MA et MA_2 , comme dans les cas précédents mais plus dissociés donc moins évidents.

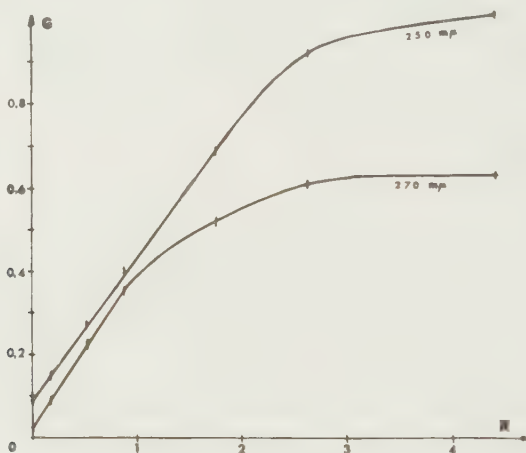


Figure II, 5. - Système $HgBr_2 - LiBr$ (Méthode du rapport molaire)

CHAPITRE III

LA METHODE DES VARIATIONS CONTINUES

DANS LE CAS DE DEUX COMPLEXES

On a donné au chapitre (II, 3) le principe de la méthode des variations continues ; elle a été appliquée au cas des complexes parfaits formés par stades. Le cas d'un seul complexe imparfait a été étudié par JOB⁽¹⁶⁾, HAGENMULLER⁽¹⁸⁾ et d'autres auteurs ; c'est le seul cas où un traitement mathématique complet peut être effectué.

Le cas de deux complexes a été examiné par VOSBURGH et COOPER⁽¹⁹⁾ et le cas de trois complexes par KATZIN et GEBERT⁽²⁰⁾ ; ils ont donné des relations intéressantes concernant la concentration maximum des différents complexes ; mais ces relations n'ont une utilité pratique évidente que lorsque un seul des complexes a un incrément non nul, cas assez rare.

Ici on se propose d'étudier par la méthode des variations continues le cas où le schéma des complexes parfaits formés par stades constitue une première approximation.

Dans l'étude des équilibres entre ions (en particulier dans les solutions aqueuses), on introduit en général dans le milieu une concentration élevée et constante d'un sel neutre, ce qui permet d'obtenir une force ionique constante et d'appliquer la loi d'action de masse aux concentrations ; ici la situation est différente car les sels mis en solution sont très peu ionisés et les équilibres ont lieu entre des espèces moléculaires ; aussi l'introduction d'un sel neutre dans le milieu n'est-elle pas justifiée par des considérations liées à la théorie des solutions ioniques.

1. Choix des paramètres et étude générale du système. Les systèmes étudiés (Chapitre II, 5) donnent tous lieu à la formation de deux complexes MA et MA₂.

La grandeur G s'écrit d'après (II, 3) :

$$G = G_0 + \delta_1 [A] + \delta_2 [M] + \delta_3 [MA] + \delta_4 [MA_2] \quad (\text{III, 1})$$

En exprimant les concentrations globales c_A et c_M, d'après (II, 5) :

$$\begin{aligned} cx &= [A] + [MA] + 2 [MA_2] \\ c(1-x) &= [M] + [MA] + [MA_2] \end{aligned} \quad (\text{III, 2})$$

Ainsi $[A]$, $[M]$, $[MA]$ et $[MA_2]$ sont remplacés par c et x et par les inconnues X et Y définies par :

$$\begin{aligned} [A] &= c (x - X) \\ [MA] &= c Y \end{aligned} \quad (III, 3)$$

d'où; avec (III, 2) :

$$\begin{aligned} [M] &= c \left(1 - x - \frac{X + Y}{2} \right) \\ [MA_2] &= c \frac{X - Y}{2} \end{aligned} \quad (III, 4)$$

De ces relations, on déduit :

$$0 < Y < X < x \quad (III, 5)$$

X et Y sont déterminés par la loi d'action de masse qui s'applique aux deux équilibres :

$$k_1 = \frac{[MA]}{[M] [A]} \quad (III, 6)$$

$$k_2 = \frac{[MA_2]}{[MA] [A]} \quad (III, 7)$$

Pour plus de clarté, il est commode de remplacer k_1 et k_2 par les nombres sans dimension λ et μ :

$$\lambda = 1/k_1 c \quad \mu = 1/k_2 c \quad (III, 8)$$

En reportant les valeurs des concentrations tirées de (III, 3) et (III, 4) dans (III, 6) et (III, 7) et en tirant Y :

$$Y = \frac{(x - X) (2 - 2x - 2X)}{2\lambda + x - X} \quad (III, 9)$$

$$Y = \frac{\mu X}{\mu + 2(x - X)} \quad (III, 10)$$

D'où l'équation en X :

$$f(X) = X^3 - (\mu + 2) X^2 + (-3x^2 + 4x + \lambda\mu + \mu) X + x(x - 1)(2x + \mu) = 0 \quad (III, 11)$$

Cette équation se résout facilement par itération : on obtient une solution comme limite de la suite :

$$X_n = X_{n-1} - \frac{f(X_{n-1})}{f'(X_{n-1})} \quad (III, 12)$$

On obtient une bonne convergence vers la racine ayant une signification physique en posant $X_0 = 0$. Cette méthode de calcul se prête au calcul automatique.

Ainsi la description complète d'un système comportant deux complexes où k_1 et k_2 sont connus, se ramène simplement à la résolution d'une équation du 3e degré.

2. Etude des courbes de variations continues. En pratique, le problème qui se pose est le problème inverse : il s'agit de déterminer les constantes d'équilibre, ceci à partir de la courbe $\Delta G(x)$. En reportant les valeurs de concentration tirées de (III, 3) et (III, 4) dans l'expression de G tirée de (III, 1), et en écrivant que $\Delta G = G - G'$ avec (II, 6), on obtient l'expression explicite de $\Delta G(x)$:

$$\frac{\Delta G(x)}{c} = X \left(\frac{\delta_4 - \delta_2}{2} - \delta_1 \right) + Y \left(\delta_3 - \frac{\delta_2 + \delta_4}{2} \right) \quad (\text{III, 13})$$

Dans cette expression, les paramètres δ_3 et δ_4 ne sont pas connus ; δ_1 et δ_2 sont mesurés directement à l'aide des systèmes ne comportant que A ou que M.

Ainsi, les quatre paramètres à déterminer sont δ_3 , δ_4 , k_1 et k_2 . En principe, il suffit de quatre points de la courbe $\Delta G(x)$ pour obtenir les valeurs des paramètres. Mais dans le cas général, les calculs sont trop compliqués. Aussi se limitera-t-on au cas particulier où λ , μ et $\lambda/\mu = k_2/k_1$ sont des nombres petits devant 1. Les raisons de ces conditions apparaîtront au fur et à mesure du calcul.

Dans ces conditions, les différentes parties sont utilisées pour la détermination successive des constantes.

a) x voisin de 0 : détermination de δ_3 . Avec l'équation (III, 13), au 2e ordre près en x :

$$X = Y = \frac{x}{\lambda + 1} \quad [A] = \frac{\lambda}{\lambda + 1} x c$$

$$[MA_2] = 0 \quad [M] = \left(1 - \frac{\lambda + 2}{\lambda + 1} \right) x c \quad [MA] = \frac{x c}{\lambda + 1} \quad (\text{III, 14})$$

Ainsi, pour x petit, le complexe MA_2 n'intervient pas. De plus, si λ est petit :

$$[A] \approx 0 \quad \text{et} \quad X = Y = x \quad (\text{III, 15})$$

et avec (III, 13) :

$$\frac{\Delta G(x)}{x c} = \delta_3 - \delta_1 - \delta_2 \quad (\text{III, 16})$$

La tangente à la courbe $\Delta G(x)$ pour $x = 0$ permet d'obtenir δ_3 .

b) x voisin de 1 : détermination de δ_4 . Avec l'équation (III, 13), au 2e ordre près, en $1 - x$:

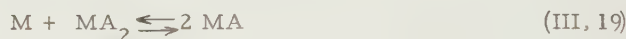
$$X = \frac{2 + \mu}{1 + \lambda\mu + \mu} (1 - x) \quad Y = \frac{\mu}{1 + \lambda\mu + \mu} (1 - x) \quad (\text{III}, 17)$$

Lorsque λ et μ sont petits :

$$Y \simeq 0 \quad X = 2 - 2x \quad \frac{\Delta G(x)}{c(1-x)} = (\delta_4 - \delta_2 - 2\delta_1)(1-x) \quad (\text{III}, 18)$$

La tangente à la courbe $\Delta G(x)$ pour $x = 1$ permet donc d'obtenir δ_4 . Comme le rapport μ/λ est grand, la condition $\mu \simeq 0$ est moins souvent remplie que la condition $\lambda \simeq 0$. Si μ a une valeur importante, δ_4 peut être déterminé d'une autre manière : on met un gros excès de A, ce qui déplace l'équilibre dans le sens de la formation totale de MA_2 : d'où δ_4 . Dans ce cas, les équations (III, 13) et (III, 17) permettent de calculer μ .

c) x voisin de 2/3 : détermination de k_2 . Soit l'équilibre :



Sa constante d'équilibre s'écrit :

$$\frac{[MA]^2}{[M][MA_2]} = k_1 / k_2 = \mu / \lambda \quad (\text{III}, 20)$$

Comme k_1/k_2 est supposé grand, et que pour x voisin de 2/3, $[MA_2]$ a une valeur importante, $[M]$ a nécessairement une valeur très faible. Ce résultat s'écrit, d'après (III, 4) :

$$1 - x - \frac{X + Y}{2} = 0 \quad (\text{III}, 21)$$

Cette relation, jointe à (III, 13), permet encore de calculer X et Y . Le calcul de μ est alors immédiat avec (III, 7), (III, 3) et (III, 4) :

$$\mu = \frac{2 Y (x - X)}{X - Y} \quad (\text{III}, 22)$$

d) x voisin de 0,5 : détermination de k_1 . Bien que ce résultat ne soit pas indispensable à la conduite des calculs, il est possible de montrer que $[A] \simeq 0$.

Pour x voisin de 0,5, MA est le complexe prépondérant ; donc $Y = \frac{[MA]}{c}$ n'est pas un terme petit. Comme μ est supposé petit, la relation (III, 22) montre que $x - X$ est un terme petit ; comme $[A] = c(x - X)$, $[A]$ est également petit.

Dans ce cas, puisque $X \simeq x$, $\Delta G(x)$ permet de déterminer Y . Il faut d'ailleurs noter que l'on ne détermine pas directement k_2 puisque $[A]$ est considéré comme nul ; ce qui est calculé c'est le rapport k_1/k_2 , constante de l'équilibre (III, 19), qui suffit à décrire le système dans cette zone. Des valeurs de k_2 et de k_1/k_2 , on déduit la valeur de k_1 . Cette dernière constante d'équilibre permet de calculer $[A]$ et de vérifier que sa valeur est petite.

Enfin, si l'hypothèse $[A] \simeq 0$ n'est pas vérifiée, les relations (III, 13) et (III, 22) où μ est connu, permettent de calculer X et Y . Il suffit alors de reporter les valeurs des différentes concentrations dans (III, 6) pour obtenir k_1 .

Le problème de la détermination approchée des quatre paramètres δ_3 , δ_4 , k_1 et k_2 est ainsi résolu. Pour améliorer cette détermination, on prend le système de valeurs ainsi calculées et on recalcule toute la courbe $\Delta G(x)$ par la méthode donnée au paragraphe 1. Si l'accord entre la courbe expérimentale et la courbe ainsi calculée n'est pas très bon, on modifie les valeurs des paramètres jusqu'à obtenir un accord satisfaisant entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux.

4. Applications de la méthode des variations continues.

1) Système $ZnBr_2 - LiBr$. Ce système a été étudié par mesure de constante diélectrique, pour les concentrations $5,4 \cdot 10^{-2}$ et $2,7 \cdot 10^{-2}$ mole/litre. BONNET (21) a exposé le détail des calculs permettant d'obtenir une première approximation des incréments diélectriques et des constantes d'équilibre. Il trouve :

$$\begin{array}{llll} \delta_1 = 0 & \delta_2 = 10,2 & \delta_3 = 10,85 & \delta_4 = 3,35 \\ & k_1 = 10^5 & k_2 = 1,5 \cdot 10^3 & \end{array}$$

les incréments étant exprimés en l^{-1} et les constantes d'équilibre en mole⁻¹-litre.

Ce calcul a été poursuivi pour obtenir une meilleure approximation⁽²²⁾ et les nouveaux résultats sont :

$$\begin{array}{llll} \delta_1 = 0 & \delta_2 = 10,2 & \delta_3 = 10,75 & \delta_4 = 3,75 \\ & k_1 = 3 \cdot 10^5 & k_2 = 2 \cdot 10^3 & \end{array}$$

Pour les courbes $\Delta G(x)$, la concordance est alors bonne entre les points expérimentaux et les points calculés (figure II, 2).

On remarque que l'incrément diélectrique de $LiBr$ a été considéré comme nul ; il est même très légèrement négatif (environ $-0,08$ litre⁻¹). Ce résultat est inattendu étant donné le caractère très polaire du bromure de lithium à l'état gazeux.

Comme l'éther n'est pas un solvant ionisant, ceci ne peut être dû qu'à des associations non polaires.

2) Système CoBr₂ - LiBr. Ce système a été étudié par mesure d'absorption de lumière dans le domaine 550-750 mμ. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Beckman DK 2. Les trois longueurs d'onde utilisées sont les mêmes qu'au chapitre II, 5 b. Ici il ne s'agit plus seulement de donner une interprétation qualitative de ces courbes, mais de les calculer entièrement.

Le calcul donne :

$$k_1 = 3.10^5 \quad k_2 = 9.10^3 \text{ mole}^{-1}\text{-litre}$$

Les incréments (ici coefficients d'extinction molaires) sont rassemblés sur le tableau ci-dessous :

λ	720 mμ	700 mμ	620 mμ
Δε (x)	1,20 X + 0,06 Y	0,75 X - 0,40 Y	-0,21 X + 0,39 Y
ε ₂	100	310	210
ε ₃	530	430	240
ε ₄	920	820	70

La figure (II, 3) montre que l'accord est alors bon entre les points expérimentaux et les points calculés des courbes Δε (x).

En conclusion, la méthode des variations continues est susceptible de donner des résultats satisfaisants dans des systèmes comportant deux complexes peu dissociés.

CHAPITRE IV

METHODE DU RAPPORT MOLAIRE

ET POLYMERISATION DU BROMURE DE LITHIUM

1. Introduction. Dans l'étude du système $\text{CoBr}_2 - \text{LiBr}$ on rencontre des difficultés pour obtenir la valeur exacte de δ_4 , incrément de MA_2 (ici ϵ_4). L'absorbance de la solution devrait tendre rapidement vers une limite lorsque l'on ajoute des quantités croissantes de A ; en effet $k_2 = \frac{[\text{MA}_2]}{[\text{MA}][\text{A}]}$ a une valeur élevée ; si $[\text{A}]$ est grand, le rapport $\frac{[\text{MA}]}{[\text{MA}_2]}$ est nécessairement petit.

Ainsi, dans tout le domaine des fortes valeurs de $[\text{A}]$, l'absorbance de la solution devrait être constante ; pourtant elle croît encore sensiblement. Soit par exemple des solutions mixtes où $c_M = 10^{-3}$ mole/litre ; l'absorbance croît d'environ 6 % lorsqu'on passe de $[\text{A}] = 0,01$ mole/litre à $[\text{A}] = 0,2$ mole/litre alors qu'elle ne devrait pas varier.

Il est cependant difficile d'étudier un effet dont l'amplitude ne dépasse pas quelques pour cent, alors que la précision des mesures atteint à peine 1 %. C'est pourquoi, on a d'abord négligé ce phénomène tenu pour secondaire. Le chapitre précédent a montré que c'était justifié, au moins dans les systèmes où A n'est pas en très gros excès.

Ici par contre, on s'est efforcé de réunir les conditions expérimentales favorables à l'étude du phénomène.

2. Intérêt de la méthode du rapport molaire. Les constantes d'équilibre servent à étudier les équilibres de manière quantitative, et par là même, à justifier ou à infirmer les hypothèses de départ ; on conçoit donc que cette justification aura d'autant plus de valeur qu'elle sera effectuée sur un domaine de concentration plus large. Or, dans la méthode des variations continues, le domaine de variation de c_M et de c_A est assez étroit. Au contraire, dans la méthode du rapport molaire c_M reste constant et, lorsque A a un incrément nul, le rapport molaire $R = c_A/c_M$ peut varier entre de larges limites, dans les meilleurs cas entre 0,1 et 10^4 . L'étude d'un domaine aussi étendu n'acquiert toute sa valeur que si les complexes formés sont notablement dissociés dans tout l'intervalle.

Pour obtenir une dissociation importante des complexes, il suffit en principe de travailler en solution très diluée. Dans la plupart des cas, on est rapidement limité par la sensibilité des mesures ; par exemple, pour le système $\text{ZnBr}_2 - \text{LiBr}$ étudié par la méthode diélectrique, il n'est pas possible de descendre au-dessous de $c_M = 10^{-2}$ mole/litre.

Par contre, dans le système $\text{HgBr}_2 - \text{LiBr}$, l'absorbance des complexes est très élevée ; ceci permet d'utiliser des valeurs de c_M inférieures à 10^{-4}

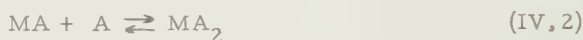
mole/litre.

Le système $\text{CoBr}_2 - \text{LiBr}$ a été étudié précédemment par la méthode des variations continues pour une concentration globale de $3,10^{-3}$ mole/litre. On peut descendre jusqu'à $c_M = 2,10^{-4}$ mole/litre en utilisant des cuves de 5 cm d'épaisseur au lieu de 1 cm.

3. Etude des systèmes $\text{CoBr}_2 - \text{LiBr}$ et $\text{HgBr}_2 - \text{LiBr}$ lorsque LiBr est en gros excès.

$$\begin{array}{l} \text{Notations} \quad c_M = c \\ \quad \quad \quad c_A = R c \end{array} \quad (\text{IV}, 1)$$

Pour $R > 2$, $[M]$ est négligeable et il ne reste que l'équilibre :



Les deux systèmes étudiés ici sont les suivants :

:	M	:	c mole/litre	:	Epaisseur de la cuve l	:	Longueur d'onde	:
:		:		:		:		:
:	CoBr_2	:	$1,9.10^{-4}$	:	5 cm	:	720 m μ	:
:	HgBr_2	:	$0,84.10^{-4}$	:	0,5 cm	:	250 m μ	:

Il s'agit d'abord d'examiner ce qui se passerait si le schéma (IV,2) était correct. Dans cet équilibre, les quantités des différents constituants s'écrivent :

$$\begin{array}{l} \text{MA} + \text{A} \rightleftharpoons \text{MA}_2 \\ q c \quad (R - 2 + q) c \quad (1 - q) c \end{array} \quad (\text{IV}, 3)$$

Si R est grand, l'équilibre est très déplacé vers la droite et q est alors un terme petit devant 1. Alors q s'écrit en fonction de $\mu = 1/k_2 c$ et de R :

$$q \simeq \frac{\mu}{R - 2} \quad (\text{IV}, 4)$$

L'absorbance ϵ de la solution est :

$$\epsilon/l = \epsilon_3 [\text{MA}] + \epsilon_4 [\text{MA}_2] \quad (\text{IV}, 5)$$

D'où :

$$\frac{\epsilon}{c_1} = (\epsilon_3 - \epsilon_4) \frac{1}{R-2} + \epsilon_4 \quad (IV, 6)$$

Ainsi, au moins pour R grand, ϵ devrait être fonction linéaire de $\frac{1}{R-2}$. Or la figure (IV, 1) montre qu'il n'en est rien.

Par contre, si l'on porte ϵ en fonction de $\frac{1}{(R-2)^{1/n}}$ où n est un entier positif, on constate que la variation de ϵ est linéaire pour une valeur de n de l'ordre de 4. Cette valeur 4 est évidemment très approximative et des valeurs différentes comme 5 ou 6 conviendraient aussi dans la limite des erreurs expérimentales. Par contre, on constate sur la figure qu'une valeur aussi basse que $n = 2$ ne convient pas du tout.

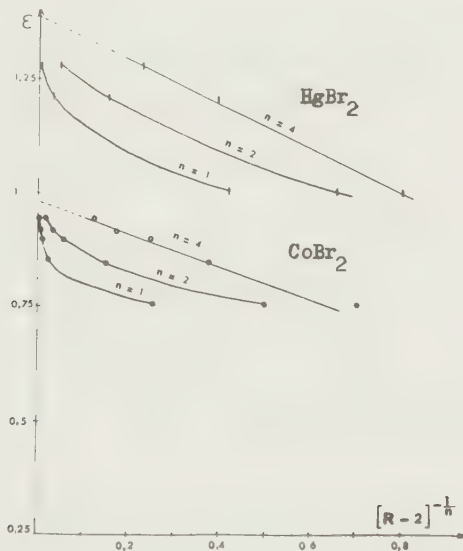
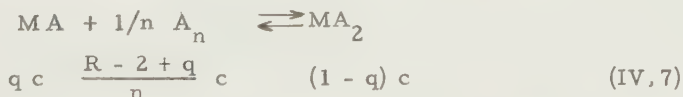


Figure IV, 1. - Méthode du rapport molaire pour un fort excès de A

Ce résultat s'interprète au moyen d'un schéma de réaction :



où A_n est le polymère de degré n de A. Un calcul analogue à celui développé pour le schéma (IV, 2) montre que pour R grand :

$$q \approx \frac{B}{(R-2)^{1/n}} \quad (IV, 8)$$

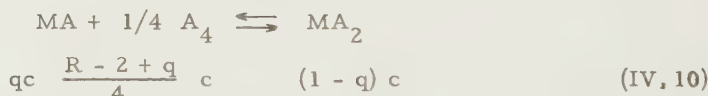
où B est une constante.

Alors ϵ s'écrit :

$$\epsilon/cl = (\epsilon_3 - \epsilon_4) \frac{B}{(R-2)^{1/4}} + \epsilon_4 \quad (IV, 9)$$

Ceci explique la variation linéaire de ϵ en fonction de $\frac{B}{(R-2)^{1/4}}$. Il faut donc admettre que le bromure de lithium dissous dans l'éther est polymérisé ; ces seuls résultats ne suffisent pas à donner une valeur précise du degré de polymérisation. On peut seulement affirmer qu'il est très supérieur à 2, et vraisemblablement de l'ordre de 4. Les mesures de masse moléculaire montreront que cette dernière valeur est valable, du moins pour les concentrations supérieures à 0,1 mole/litre en Li Br (chapitre VI). On est d'ailleurs conduit à admettre que, aux très basses concentrations au moins, les autres espèces chimiques ne sont pas associées de manière importante.

4. Conséquences des nouvelles hypothèses. Le schéma de réaction s'écrit donc :



En appliquant à cet équilibre la loi d'action de masse :

$$k'_2 c^{1/4} = \frac{(1-q)\sqrt{2}}{q(R-2+q)} c^{1/4} \quad (IV, 11)$$

Dans le domaine où q est petit :

$$q = \frac{B}{(R-2)^{1/4}} \quad (IV, 12)$$

avec :

$$B = \frac{\sqrt{2}}{k'_2 c^{1/4}} \quad (IV, 13)$$

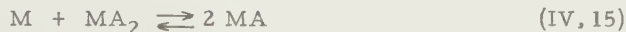
L'absorbance ϵ de la solution s'écrit donc :

$$\epsilon/cl = (\epsilon_3 - \epsilon_4) \frac{B}{(R-2)^{1/4}} + \epsilon_4 \quad (IV, 14)$$

On suppose que ϵ_3 a été obtenu en étudiant le système pour les faibles valeurs de R . Alors l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite représentant ϵ en fonction de $\frac{1}{(R-2)^{1/4}}$ permettent donc d'obtenir ϵ_4 , B et k'_2 .

Il reste une question importante : au chapitre III, la polymérisation de A était ignorée ; quelles sont alors les conclusions qui doivent être modifiées lorsque l'on tient compte de cette polymérisation ?

Dans l'intervalle $0 < x < 0,6$ (chapitre III, 2 d), les équilibres se réduisent au seul schéma :



Cet équilibre ne suppose rien en ce qui concerne l'état de A, sous forme associée ou non. Ainsi les paramètres qui ont été déterminés en utilisant cette portion de la courbe $\Delta G(x)$ demeurent corrects : ces paramètres sont k_1/k_2 et δ_3 .

Mais k_1 et k_2 pris séparément perdent leur signification. La valeur de δ_4 calculée ne reste valable que si le complexe MA_2 est parfait pour x voisin de 1. C'est sensiblement le cas pour le système $ZnBr_2 - LiBr$. Pour le système $CoBr_2 - LiBr$, les valeurs de $\delta_4 = \epsilon_4$ sont notablement modifiées ; les deux systèmes de valeurs de ϵ_4 sont rassemblés ci-dessous ; ϵ'_4 désigne les nouvelles valeurs :

λ	720	700	620
$m\mu$			
ϵ_4	920	820	70
ϵ'_4	1030	910	40

La constante d'équilibre k'_2 a été déterminée pour les deux systèmes. Les valeurs sont respectivement : 17 pour $CoBr_2$ et 24 pour $HgBr_2$ (les unités sont les (moles/litre) $^{-1/4}$).

A l'aide de ces valeurs, il est possible de recalculer les courbes $G(R)$ sans faire d'approximation. Pour cela, il suffit de résoudre, pour chaque valeur de R , l'équation (IV, 11) en q ; la valeur de q est alors reportée dans (IV, 5) qui s'écrit :

$$\epsilon/c1 = (\epsilon_3 - \epsilon_4)q + \epsilon_4 c \quad (IV, 16)$$

Sur la figure IV, 2 sont rassemblés les points ainsi calculés et les points expérimentaux ; les valeurs numériques des coefficients de (IV, 16) sont :

$$\begin{aligned} \text{pour } CoBr_2 \quad \epsilon &= 0,98 - 0,57 q \quad (\epsilon_3 = 430, \epsilon_4 = 1030, \lambda = 720 m\mu) \\ \text{pour } HgBr_2 \quad \epsilon &= 1,39 - 0,97 q \quad (\epsilon_3 = 10000, \epsilon_4 = 33000, \lambda = 250 m\mu) \end{aligned}$$

L'accord est bon, sauf pour les valeurs de R inférieures à 2 pour $CoBr_2$ et à 5 pour $HgBr_2$. On manque de données expérimentales pour recher-

cher l'origine exacte de cet écart : il est vraisemblable qu'il provient d'une dissociation de Li_4Br_4 aux très basses concentrations.

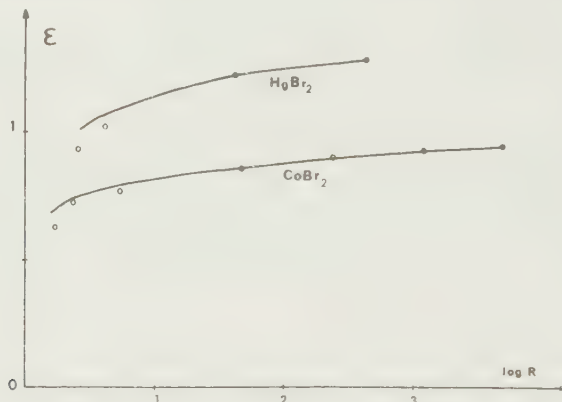


Figure IV, 2

Pour donner à ce genre d'interprétation plus de généralité, il est utile d'étudier les mêmes systèmes dans des solvants autres que l'éther. Le système $\text{CoBr}_2\text{-LiBr}$ a été étudié dans l'acétone pour $\lambda = 720 \text{ m}\mu$: en faisant le graphique ϵ en fonction de $\frac{1}{(R-2)^{1/n}}$ (figure IV, 3), on constate que cette fois la variation est linéaire pour $n = 2$. Ce résultat suggère que, aux fortes concentrations, LiBr en solution dans l'acétone est essentiellement sous forme dimère; nous avons vérifié par ébullioscopie, dans la gamme 0,5-1 mole/litre, qu'il en était ainsi. Ce résultat rejoint les conclusions de BIRKENSTOK ⁽⁴⁷⁾ : le nombre de transport de Br^- est anormalement élevé pour les solutions de LiBr dans l'acétone ; ceci s'interprète qualitativement si l'on suppose que le bromure de lithium forme des agrégats.

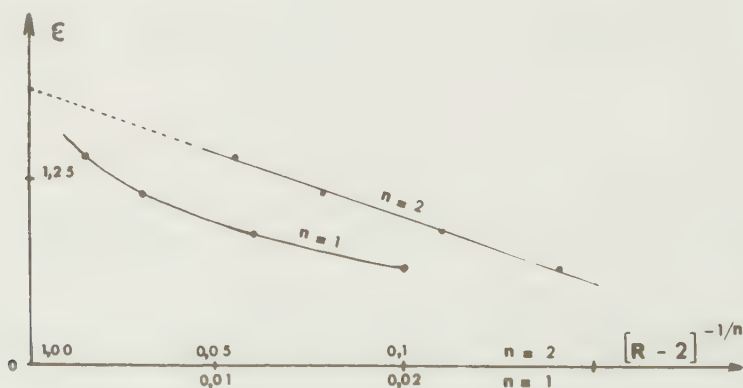


Figure IV, 3. - Méthode du rapport molaire dans l'acétone (excès de A)

En résumé, l'étude de systèmes binaires en solution par voie spectrophotométrique est susceptible d'apporter des renseignements intéressants, en ce qui concerne non seulement les associations entre les deux composants, mais encore leur auto-association.

CHAPITRE V

SPECTRES D'ABSORPTION DES COMPLEXES

1. Types de bande d'absorption. Jusqu'ici les spectres d'absorption nous ont servi à classer les espèces chimiques, et rien n'a été dit sur l'origine des bandes. L'interprétation des spectres est souhaitable, mais il s'agit d'un problème difficile qui n'a progressé que ces toutes dernières années. On donne ici un très rapide aperçu des bases de cette interprétation (25, 26, 27, 28).

Une molécule complexe est formée de plusieurs éléments :

- a) L'ion central (ici ion d'un métal de transition).
- b) Un certain nombre de molécules ou d'ions (4 ou 6) identiques ou différents qui entourent l'ion central ; ces molécules ou ions sont appelés ligandes ; certains ligandes, ou même tous, peuvent être des molécules de solvant.
- c) Le solvant et éventuellement les ions nécessaires à assurer la neutralité électrique ; ces éléments ont une importance très secondaire en ce qui concerne les spectres.

Les ligandes créent autour de l'ion central un champ qui n'est pas à symétrie sphérique. Les niveaux 3 d de l'ion libre (classés en termes électroniques) sont perturbés par l'action de ce champ et éclatent en niveaux présentant une moindre dégénérescence ; les transitions entre termes électroniques provenant des niveaux 3 d sont interdites par les règles de sélection pour l'ion libre. L'expérience montre que les règles de sélection ne sont pas parfaitement respectées lorsque l'ion est engagé dans un complexe.

La présence des ligandes autour de l'ion central rend possibles des transitions entre niveaux provenant soit du même terme électronique de l'ion libre, soit de termes électroniques différents. On conçoit que les premières transitions soient en général moins énergétiques ; elles se situent alors dans le domaine proche infra-rouge ; les autres transitions se situent dans le domaine visible ou ultra-violet.

Les transitions par champ de ligandes, interdites en première approximation, ont une intensité faible : la force d'oscillation de la transition est d'environ 10^{-5} à 10^{-3} pour les complexes tétraédriques.

Par contre, d'autres transitions ont une intensité élevée avec une force d'oscillation comprise entre 0,01 et 1 ; il s'agit donc de transitions permises par les règles de sélection, vraisemblablement des transferts de charge, un électron du ligande passant sur une orbitale de l'ion central. Ces transitions ont rarement été interprétées dans la littérature (29).

Cependant, les bandes par champ de ligandes ont presque toujours reçu une interprétation satisfaisante ; aussi seront-elles utiles pour rattacher les complexes étudiés ici à un groupe de corps dont la structure est bien connue.

2. Résultats expérimentaux. Les spectres ont été effectués dans le domaine 220-800 m μ . Lorsque le sel MnBr_2 est soluble dans l'éther, son spectre a pu être effectué ainsi que celui de l'espèce LiMnBr_3 qui apparaît par addition modérée de LiBr . Dans le cas contraire, seul le spectre de l'espèce Li_2MnBr_4 , obtenu par cosolubilité, a pu être effectué.

a) Cas du manganèse. Li_2MnBr_4 (tétrabromomanganate II de lithium) a été préparé par la solubilisation de MnBr_2 par LiBr dans l'éther. La solution obtenue est d'un beau jaune paille. Le spectre (figure V, 1) est constitué de raies peu intenses et très fines, s'étendant entre 250 m μ et 550 m μ . Au-dessous de 250 m μ commence la zone des absorptions intenses. Ce spectre est presque identique à celui obtenu par COTTON et GOODGAME (30) pour $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{MnBr}_4)$ à l'état solide et en solution. Le tableau ci-après donne, en cm^{-1} , la position des bandes d'absorption et, entre parenthèses, le coefficient d'extinction molaire correspondant. Les bandes composées sont décomposées en raies gaussiennes, décomposition parfois assez peu précise. Les numéros correspondent à des spectres pris dans des conditions expérimentales diverses :

- 1 : $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MnBr}_4$ cristallisé, dans le nujol
- 2 : " dissous dans CH_3CN
- 3 : " dissous dans la diméthylformamide.
- 4 : Li_2MnBr_4 dissous dans l'éther diéthylique (figure V, 1)

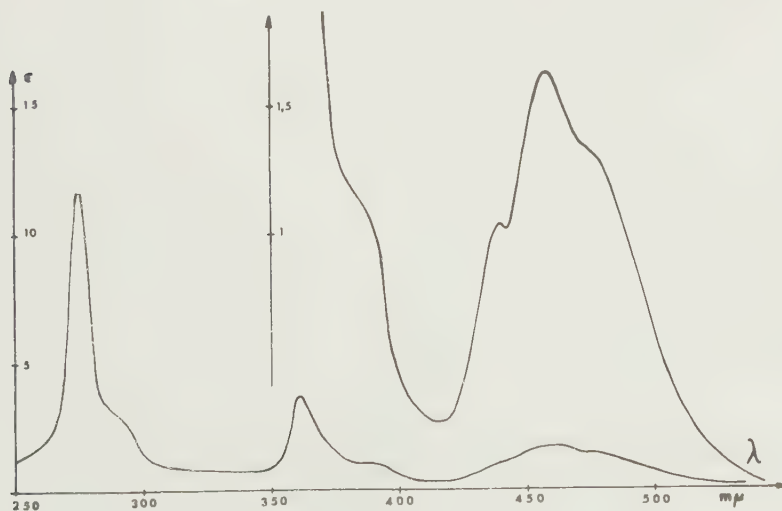


Figure V, 1. - Spectre de Li_2MnBr_4

N°	Position des bandes d'absorption et (intensités)								
1	21 460	22 030	22 940	25 800	26 600	27 600	33 300	35 150	37 450
2	21 300	22 170 (2,1)	22 990 (1,2)	25 840	26 740 (2,9)	27 700 (3,7)	34 720 (≈ 1)	36 200 (11)	
3	21 500	22 300 (1,3)	23 100 (0,7)	25 840	26 800 (1,5)	27 800 (2,4)			
4	20 600 (0,9)	21 900 (1,7)	23 000 (0,7)	25 800 ($\approx 0,6$)	26 700 (≈ 1)	27 600 (2,8)	34 300 ($\approx 1,4$)	36 400 (10,5)	

Ce tableau montre que, à petites variations près dans la position des bandes et dans leur intensité, l'ensemble du spectre est spécifique de l'ion MnBr_4^{2-} . Ce spectre a été calculé entièrement par COTTON et GOODGAME(30) pour un ion tétraédrique.

b) Cas du cobalt. Pour le cobalt, on possède les spectres des trois espèces CoBr_2 , LiCoBr_3 (tribromocobaltate II de lithium) et Li_2CoBr_4 (tétra-bromocobaltate II de lithium). Le domaine ultra-violet correspond à des bandes intenses, probablement dues à des transferts de charge (figure V, 2 a) ; ce domaine ayant été peu étudié, il ne nous a pas été possible de faire des comparaisons avec les résultats de la littérature.

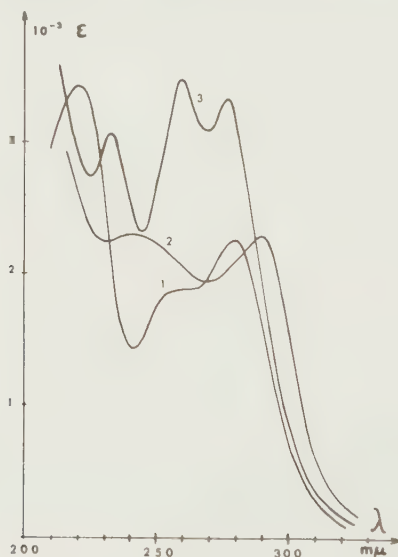


Figure V, 2 a

1. CoBr_2
2. LiCoBr_3
3. Li_2CoBr_4

Le spectre visible de Li_2CoBr_4 en solution dans l'éther (figure V, 2 b) est en tous points comparable à celui de l'ion CoBr_4^{2-} obtenu par divers auteurs avec différents cations (Et_4N^+ , $\text{n-Bu}_4\text{N}^+$, quinolinium QH^+ , Li^+ , H^+) et différentes conditions (état solide, solutions dans CH_3NO_2 , CH_2Cl_2 , acétone, acide acétique, eau)^(31,32,33,34,37).

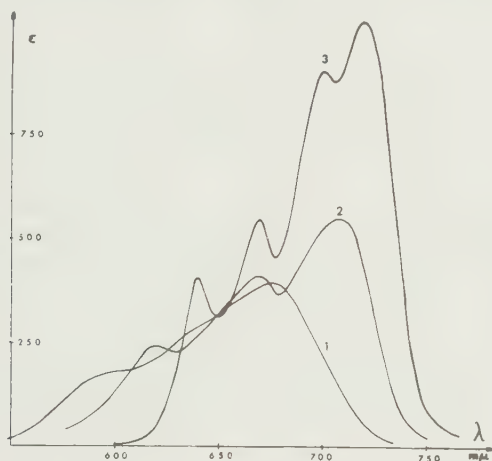


Figure V, 2 b

1. CoBr_2
2. LiCoBr_3
3. Li_2CoBr_4

Il faut noter d'abord que les attributions de bandes aux espèces chimiques ne sont pas toujours satisfaisantes. GILL et NYHOLM⁽³²⁾ mettent en solution $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{CoBr}_4$ et attribuent le spectre obtenu à l'ion CoBr_4^{2-} ; cependant, ce spectre contient la bande $16\,200\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de l'ion CoBr_3^- et la bande la plus intense de l'ion CoBr_4^{2-} ($13\,850\text{ cm}^{-1}$) est réduite à un simple épaulement; c'est que la dissolution de l'ion CoBr_4^{2-} dans un solvant de constante diélectrique élevée comme CH_3NO_2 ($D = 37$) s'accompagne d'une dissociation importante de CoBr_4^{2-} en CoBr_3^- et Br^- . A l'opposé, COTTON et GOODGAME⁽³¹⁾ attribuent le spectre du système $\text{CoBr}_2 - \text{LiBr}$ saturé, dans l'eau, à l'espèce CoBr_3^- , H_2O du fait que ce spectre est légèrement déplacé vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celui des composés solides (environ 200 cm^{-1}); en fait, une étude des spectres existant montre que les bandes d'absorption de CoBr_4^{2-} dans ce domaine se trouvent toujours déplacées vers les courtes longueurs d'onde dans le cas des solutions par rapport au cas des composés solides; l'écart est maximum entre $(\text{QH})_2\text{CoBr}_4$ solide et Li_2CoBr_4 dissous dans l'éther (en moyenne 270 cm^{-1}) et dans ces deux cas, la formule du complexe est solidement établie. Enfin, $\epsilon_{\text{max}} = 914$ concorde avec un ion CoBr_4^{2-} ($\epsilon_{\text{max}} \approx 1000$) et non avec un ion CoBr_3^- ($\epsilon_{\text{max}} \approx 550$).

L'interprétation du spectre visible de l'ion CoBr_4^{2-} a été faite par le champ des ligandes⁽³¹⁾: l'édifice est tétraédrique; la structure fine en 4 raies ne semble pas avoir été interprétée de manière sûre (couplage spin-orbite ou effet Jahn-Teller)⁽³¹⁾.

Plusieurs arguments sont en faveur d'une structure tétraédrique également pour CoBr_2 et CoBr_3^- ; les atomes de brome manquant sont alors remplacés par des molécules d'éther ; en effet :

1. Les spectres ultra-violet et visibles (figure V, 2) ont des aspects très analogues pour les trois espèces, avec des intensités comparables. Ces intensités sont environ 100 fois celles des complexes octaédriques.

2. Les spectres de CoBr_2 dans différents solvants oxygénés (éther, acétone, acide acétique) sont pratiquement identiques ($\lambda_{\text{max}} = 670 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{\text{max}} = 400$). Ceci s'interprète si l'on admet que le champ du ligande oxygéné dépend essentiellement de la présence de l'atome d'oxygène dans sa molécule.

3. On a porté (figure V, 3) la position du barycentre du spectre visible en fonction du nombre de ligandes Br^- pour les différentes espèces suivantes : CoBr_4^{2-} , CoBr_3^- et CoBr_2 dans l'éther, ainsi que pour $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ dans l'eau⁽³¹⁾ ; il y a une corrélation entre la position de la bande et le nombre de Br^- . Les intensités croissent aussi régulièrement. Ceci s'interprète en admettant que l'on passe par des édifices tétraédriques successifs où le nombre des ligandes oxygénés complète celui des ligandes Br^- . Le champ des ligandes oxygénés est plus fort que celui des ligandes bromés.

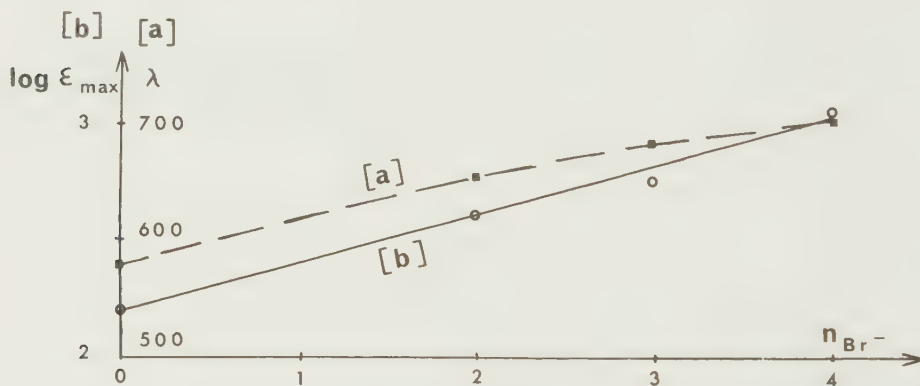


Figure V, 3

c) Cas du cuivre. $\text{Li}_2 \text{CuBr}_4$ (tétrabromocuprate II de lithium) est préparé en solubilisant CuBr_2 dans LiBr ; ce complexe est rouge vineux ; cette coloration est la même que celle que l'on obtient en dissolvant CuBr_2 dans une solution aqueuse concentrée de LiBr . Mais ici le complexe est parfait ; en effet, il suit la loi de Beer pour des concentrations aussi basses que 10^{-4} mole/litre. Le spectre (figure V, 4) est formé de bandes larges et intenses ; il s'agit donc de transferts de charge particulièrement faciles puisque le spectre s'étend largement dans le domaine visible ; la facilité de ces transferts de charge fournit d'ailleurs une interprétation de l'instabilité des composés iodés du cuivre II.

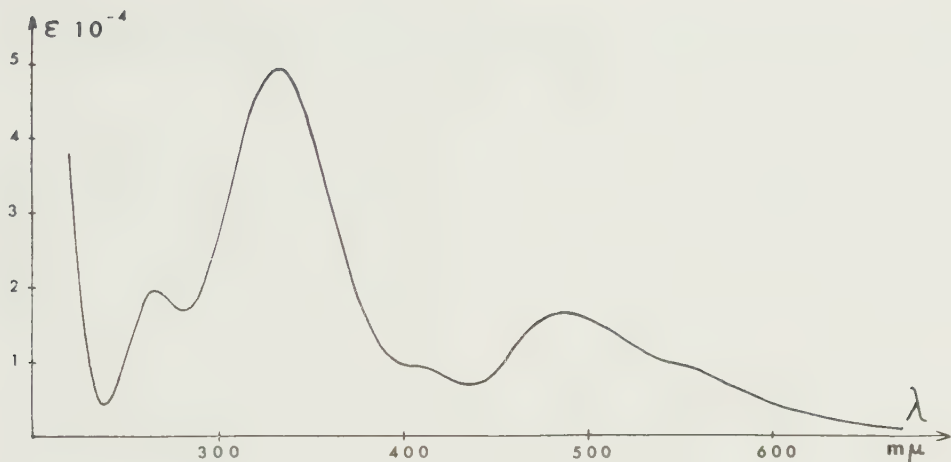


Figure V,4. - Spectre de Li_2CuBr_4

d) Cas du cadmium. Li_2CdBr_4 (tétrabromocadmiate II de lithium) est préparé comme Li_2CuBr_4 . Ce complexe absorbe assez loin dans l'ultra-violet (figure V,5). Li_2CdBr_4 est encore un complexe parfait qui suit la loi de Beer aux basses concentrations et dont le spectre n'est pas modifié par l'addition d'un gros excès de LiBr .

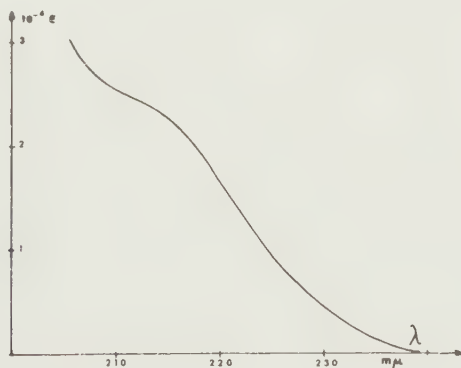


Figure V,5. - Spectre de Li_2CdBr_4

e) Cas du mercure. L'équilibre entre LiBr , HgBr_2 , LiHgBr_3 (tribromomercurate II de lithium) et Li_2HgBr_4 (tétrabromomercurate II de lithium) a été étudié précédemment (chapitre IV). LiHgBr_3 étant une espèce intermédiaire, son spectre est le moins précis, surtout en ce qui concerne la position du

maximum très aplati, situé vers $270 \text{ m}\mu$ (figure V, 6). Le spectre de Li_2HgBr_4 est formé d'une bande extrêmement intense ($\lambda = 250 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 33\,000$, force d'oscillation $f \approx 1$).

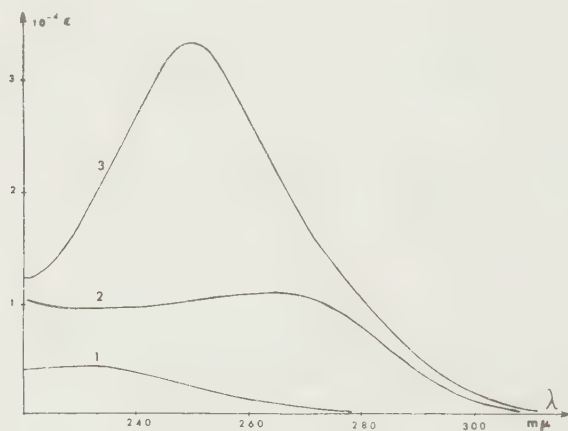


Figure V, 6

- 1. HgBr_2
- 2. LiHgBr_3
- 3. Li_2HgBr_4

3. Discussion et conclusion. Les complexes Li_2HgBr_4 préparés dans l'éther ne présentent pas de différence fondamentale avec les complexes de formule analogue préparés dans d'autres solvants ou à l'état solide. L'éther présente cependant l'avantage par rapport à la plupart des autres solvants (eau, alcools, acétone) de conférer aux complexes une très grande stabilité : ceci permet d'établir sans discussion possible la formule des complexes formés et d'étudier leurs propriétés en étant le plus souvent très peu gêné par les autres espèces chimiques en équilibre. Comme l'éther a un faible pouvoir ionisant, les mesures diélectriques sur les solutions salines diluées sont possibles dans de nombreux cas. Enfin, l'éther est un solvant qui permet d'obtenir la plupart des complexes sous forme d'éthérates cristallisés (13).

Les spectres infra-rouge lointain (35) (vers 200 cm^{-1}) et Raman (36) fournissent des arguments supplémentaires en faveur d'une structure tétraédrique pour les complexes Li_2HgBr_4 . Les spectres visibles donnent à penser que la structure tétraédrique est également valable pour CoBr_2 et pour LiCoBr_3 , les ligandes Br^- manquant étant alors remplacés par des molécules d'éther.

CHAPITRE VI

MESURES DE MASSE MOLECULAIRE

Deux résultats expérimentaux nous indiquent que le bromure de lithium dissous dans l'éther est auto-associé : d'une part l'incrément diélectrique est légèrement négatif, ce qui n'est pas compatible avec des molécules isolées fortement polaires (chapitre III, 4) ; d'autre part, certains résultats de spectrophotométrie ne s'interprètent quantitativement que si l'on admet que le bromure de lithium est fortement polymérisé (chapitre IV). Il reste à vérifier et à préciser ces résultats par des mesures directes de masse moléculaire.

Ces mesures utilisent les lois de Raoult, et les masses moléculaires sont calculées en supposant les solutions idéales. Les valeurs plus élevées que la valeur théorique sont attribuées à une auto-association du soluté. D'autres causes, en particulier la solvation (38), contribuent cependant au phénomène lorsque la solution n'est pas très diluée ; ces causes seront négligées devant l'auto-association du soluté.

Le point de fusion de l'éther étant très bas (-116°C), il serait difficile d'utiliser la cryoscopie. Les autres méthodes applicables aux bas poids moléculaires permettent d'accéder plus ou moins directement à l'abaissement de pression de vapeur. Parmi ces méthodes, la distillation non isotherme a été introduite le plus récemment dans la pratique courante ; on s'est efforcé ici de l'adapter au problème de l'étude des sels minéraux dans l'éther.

1. Etude de la distillation non isotherme.

1) Principe. Cette méthode a été mise au point par HILL (39), et a dû son essor récent à l'emploi des thermistances qui ont remplacé les thermocouples (40). Une bibliographie détaillée est donnée par SIMON et TOMLINSON (41).

Soit un solvant placé dans une enceinte thermostatée à la température t_0 ; sa tension de vapeur est alors p_0 . Une petite quantité de la solution étudiée, en général mise sous forme de goutte, est plongée dans la vapeur du solvant.

A la température t_0 de l'enceinte, la pression partielle de la solution est $p_0 - \Delta p_0$; elle est inférieure à p_0 : il y a donc condensation de solvant sur la goutte de solution ; celle-ci se dilue et l'équilibre thermodynamique est atteint lorsque la dilution est infinie. Cependant, le solvant en se condensant apporte à la goutte de solution une quantité importante de chaleur qui est plus ou moins bien évacuée. Il y a donc simultanément un processus de transfert de matière et un processus de transfert de chaleur. L'état du système en évolution dépend de la facilité de ces deux processus.

Dans un premier cas, le transfert de matière est très lent ; l'apport de chaleur à la goutte de solution étant alors également très lent, elle reste constam-

ment en équilibre thermique avec le reste de l'enceinte. Comme l'on n'observe alors pratiquement pas de différence de température entre le solvant et la solution, ce cas est sans intérêt pratique. On le rencontre lorsque le solvant a une faible tension de vapeur à la température t_0 .

Dans le second cas extrême, la condensation s'effectue facilement mais ce sont les échanges thermiques entre la goutte et le reste de l'enceinte qui sont très lents ; alors la température de la solution atteint la valeur limite $t_0 + \Delta t_0$ telle que sa pression partielle est égale à la pression partielle p_0 du solvant. La valeur Δt_0 correspond à l'élévation du point d'ébullition de la solution sous la pression ambiante p_0 . Ceci établit le lien avec l'ébullioscopie, mais dans le cas de l'ébullioscopie, la température est fixée tandis que dans ce cas on peut en principe la choisir.

Soit enfin le cas effectivement réalisé en pratique : des échanges thermiques non négligeables existent entre la solution et le reste de l'enceinte. La température de la solution est alors $t = t_0 + \Delta t$ et sa pression partielle $p = p_0 - \Delta p$. Une condensation faible mais continue se produit sur la solution pour compenser la déperdition de chaleur ; les conséquences sont les suivantes :

a) A cause de la condensation, la solution se dilue ; Δt décroît donc en fonction du temps, et le système évolue vers l'équilibre thermodynamique.

b) La température théorique $t_0 + \Delta t_0$ de la solution n'est pas atteinte: si elle l'était, on aurait $\Delta p = 0$ et la condensation ne pourrait pas se produire. Ainsi la valeur de Δt peut s'écrire :

$$\Delta t = \rho \Delta t_0 \quad (\text{VI}, 1)$$

avec $0 < \rho < 1$

Tous ces résultats peuvent être représentés graphiquement (figure VI,1) Pour une solution diluée, étudiée au voisinage de t_0 , les courbes d'ébullition $p = f(t)$ du solvant et de la solution sont représentées par deux droites parallèles D_0 et D . Le point $M_0(t_0, p_0)$ représente la vapeur du solvant. La vapeur en équilibre avec la solution est représentée par M_1 et M_2 pour les deux cas extrêmes ci-dessus et par M pour le cas réalisé pratiquement.

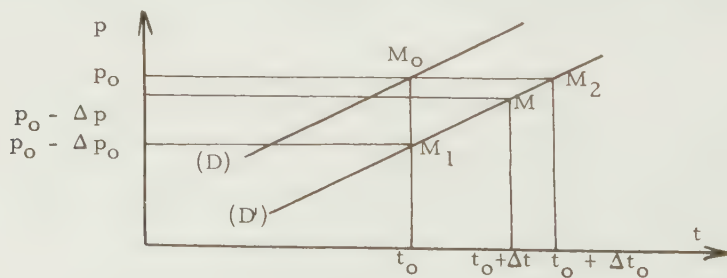


Figure VI, 1

En supposant que le flux de solvant condensé est proportionnel à Δp , on démontre que ρ est indépendant de Δt_0 , c'est-à-dire de la concentration de la solution. L'expérience montre de plus que ρ est, dans la limite de précision des mesures, indépendant de la taille de la goutte.

Cette grandeur ρ est appelée rendement du système ; elle dépend de la nature du solvant, de la pression totale ambiante et de la température t_r .

2) Montage symétrique. L'appareil construit initialement est très voisin de celui utilisé par J.J. NEUMAYER(48).

Les deux thermistances sont montées sur un pont de Wheatstone (figure VI,2) ; ceci permet de mesurer la variation de résistance de l'une d'entre elles, la résistance de l'autre étant supposée constante ; à 25°C, la valeur de cette résistance est d'environ 0,1 M Ω . Dans un large domaine de température, la loi de variation de la résistance est :

$$R(T) = A e^{\lambda/T} \quad (\text{VI},2)$$

T, température absolue

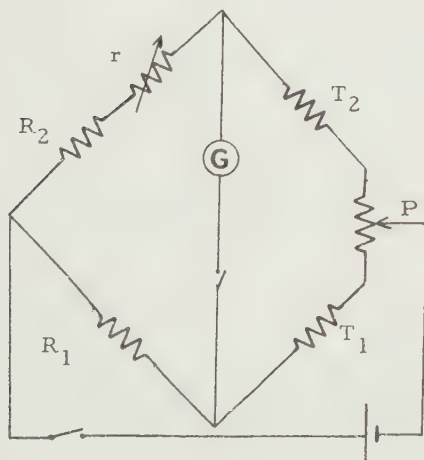
A et λ , constantes des thermistances

Si l'on se limite à un domaine étroit de température, par exemple au voisinage de 25°C, cette loi prend la forme simple :

$$R(t) = R(25) (1 - a \Delta t) \quad (\text{VI},3)$$

avec $\Delta t = t - 25$

La valeur du coefficient a est $0,048 \pm 0,01$ degré⁻¹



R_1 et R_2 : 0,1 M Ω

T_1 et T_2 : thermistances

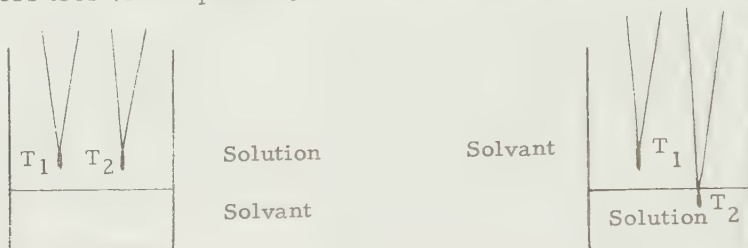
P : potentiomètre (2000 Ω)

r : résistance de mesure.

Figure VI,2. - Schéma électrique de l'appareil

Avec une tension d'alimentation $E = 9$ volts et un galvanomètre G , de sensibilité 10^{-9} A, on décèle un déséquilibre du pont d'environ 5Ω ; ceci correspond à une variation de température de $10^{-3} ^\circ\text{C}$.

En principe, pour accroître la sensibilité, il suffit d'augmenter la valeur de E ; mais il est facile de montrer que l'échauffement des thermistances devient alors très vite important.



a. Montage symétrique

b. Montage dissymétrique

Figure VI, 3

Dans ce montage (figure VI, 3 a), les deux thermistances sont plongées dans la vapeur du solvant. Pour faire le zéro, une goutte de solvant est déposée sur les deux thermistances T_1 et T_2 et le pont est équilibré à l'aide du potentiomètre P (2000Ω , figure VI, 2), la résistance r étant au zéro. Pour faire la mesure on dépose, à l'aide d'une seringue, une goutte de solution sur T_1 et on équilibre le pont avec la résistance variable r . Ce procédé est particulièrement bien adapté à des mesures sur de petits échantillons mais a deux inconvénients dans le cas présent :

a) L'éther ayant une pression partielle élevée, la vitesse de condensation sur la goutte de solution est assez grande ; aussi la mesure décroît-elle en fonction du temps et l'extrapolation au temps $t = 0$ manque de précision.

b) Les solutions étudiées sont très sensibles aux traces d'humidité ; si le rapport surface/volume est important, ce qui est le cas pour une goutte, le risque d'altération est plus grand.

3) Montage dissymétrique. Pour ces raisons, l'appareil initial a été modifié. C'est la solution qui est dans le bas de l'appareil (figure VI, 3 b) et la thermistance de référence plonge constamment dans la solution. Pour faire le zéro, on incline l'appareil : les deux thermistances plongent alors dans la solution. Pour faire la mesure, l'appareil est vertical et, sur la thermistance de mesure qui émerge, on dépose une goutte de solvant.

Il n'y a donc plus de risque d'altération de la solution et la composition de la goutte (solvant pur) reste constante au cours du temps.

La figure VI, 4 donne le schéma détaillé de l'appareil ; la thermostatisation est assurée par un thermostat à circulation travaillant à puissance réduite ; les fluctuations de température sont alors faibles : environ $0,01^{\circ}\text{C}$.

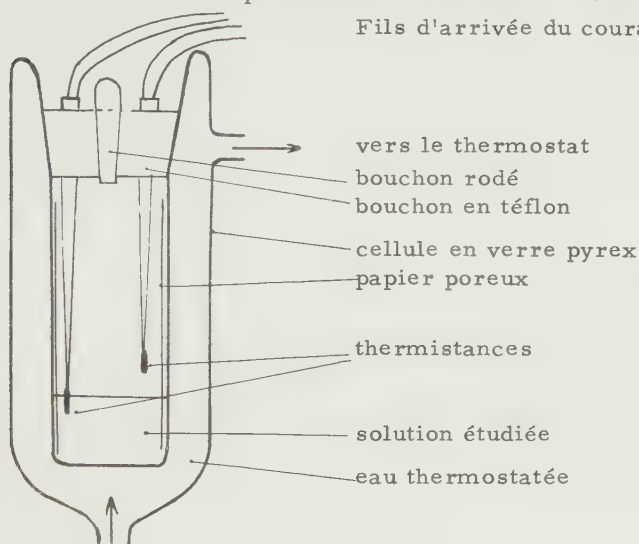


Figure VI, 4. - Appareil de distillation non isotherme

La figure VI, 5 donne l'allure de l'évolution de la mesure en fonction du temps. On note 3 phases :

- a) Temps de mise en équilibre du système (2 à 3 minutes)
- b) Période de stabilité de la mesure (10 à 30 minutes)
- c) Période de décroissance rapide due à l'évaporation totale de la goutte.

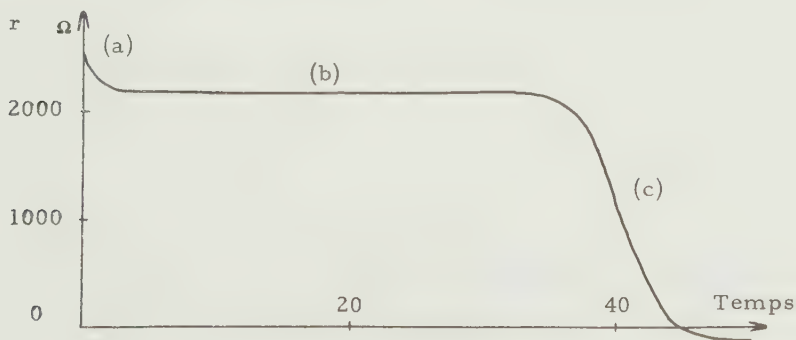


Figure VI, 5

Dans ce montage, les fluctuations de température ne se transmettant pas de la même manière aux deux thermistances sont mal compensées ; il faut donc une très bonne thermostatisation. La courbe d'étalonnage ne passe pas exactement par l'origine ; sa détermination est donc moins précise.

Cependant, la difficulté la plus grande, commune aux deux montages, provient de l'isolement électrique ; en effet, cet isolement doit être d'environ $1000 \text{ M}\Omega$ pour que les mesures ne soient pas perturbées de manière appréciable. La résistance parasite peut provenir d'un film d'humidité sur le bouchon ; elle peut aussi provenir de la solution elle-même si elle est légèrement conductrice. Dans ce cas, il faut éviter que les fils d'arrivée ne soient mouillés par la solution au niveau de la thermistance ; sans cette précaution, on risque d'obtenir des valeurs inexactes de la masse moléculaire.

2. Mesures de masse moléculaire par distillation non isotherme.

1) Etalonnage. L'étalonnage a été effectué à l'aide de produits organiques faciles à cristalliser et n'ayant aucune raison de donner des associations : p-di chlorobenzène, p-dinitrobenzène, benzophénone. La courbe d'étalonnage $r(c)$ est sensiblement une droite pour les concentrations inférieures à $0,3 \text{ mole/litre}$. La pente de cette droite est égale à $12\,700 \Omega \cdot \text{mole}^{-1} - 1$; pour $c = 0$ $r = 100 \Omega$.

Le calcul de l'élévation de température théorique utilise la loi de Raoult :

$$\Delta p/p = x, \text{ fraction molaire de soluté} \quad (\text{VI}, 4)$$

$\Delta t / \Delta p$ est calculé le long de la courbe d'ébullition du solvant, ce qui est justifié puisque la courbe d'ébullition du solvant et celle de la solution sont supposées être des droites parallèles au voisinage de 25°C . On trouve :

$$\Delta t = 2,80^\circ\text{C}$$

La valeur expérimentale étant :

$$\Delta t = 2,64^\circ\text{C}$$

ceci donne une valeur du rendement ρ d'environ 94% . Cette valeur est peu précise car les sources d'incertitude sont nombreuses : courbe d'étalonnage, caractéristique des thermistances, calcul de l'élévation de température théorique. Cependant, on constate que le rendement est très bon, ce qui est dû à la forte pression partielle de l'éther.

2) Mesures de masse moléculaire. Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec RAUZIER⁽⁴²⁾. La précision des mesures est estimée à $\pm 5\%$ pour les concentrations apparentes supérieures à $0,05 \text{ mole/litre}$. Les résultats expérimentaux ont été exprimés en degré de polymérisation, rapport entre la masse moléculaire mesurée et la masse moléculaire théorique (figure VI, 6). Trois

types de comportement peuvent être dégagés :

a) Le bromure mercurique ne forme pas d'associations à la concentration envisagée (solution saturée).

b) La plupart des sels ont un degré de polymérisation qui croît avec la concentration ; dans le domaine étudié il est compris entre 1 et 3. En particulier, les bromures bivalents sont sans doute peu associés aux basses concentrations, ce qui justifie les schémas de réaction employés au chapitre IV.

c) Le bromure de lithium a un degré de polymérisation très élevé (sensiblement égal à 4) et qui ne varie pas dans tout le domaine de concentration étudié.

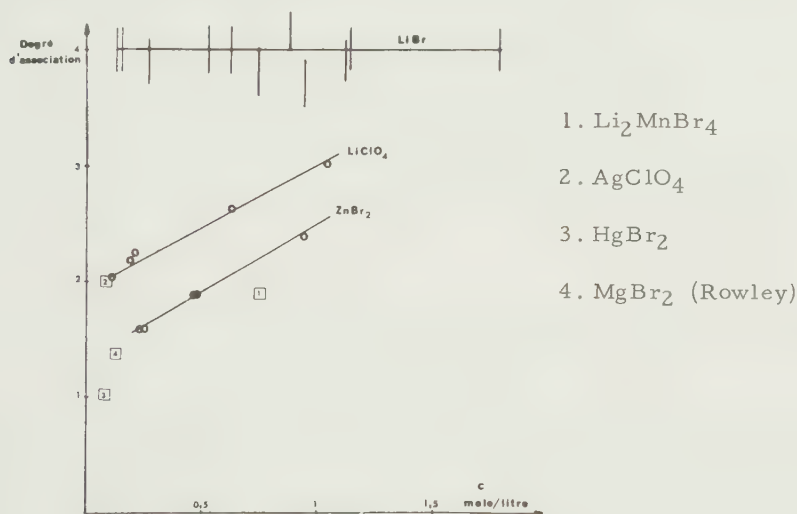


Figure VI, 6. - Association des sels en solution

Les mesures faites par ROWLEY⁽⁹⁾ sur MgBr_2 (pression de vapeur à 25°C), par MEISENHEIMER⁽⁴⁵⁾ sur MgI_2 et sur $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, par LESPIAU⁽⁴⁶⁾ sur ZnCl_2 (ébullioscopie), placent tous ces produits dans le groupe b. Des degrés de polymérisation supérieurs à 4 (de l'ordre de 6) ont été mesurés⁽⁴⁴⁾ pour certains composés organolithiens, ce qui confirme l'aptitude marquée des composés du lithium à donner des associations.

Les mesures de CHU^(43,3) sur le perchlorate de lithium sont en accord satisfaisant avec les nôtres. Pour le bromure de lithium, TALALAEVA et RODIONOV⁽⁴⁴⁾ donnent un degré de polymérisation légèrement supérieur à 2, donc plus bas que celui qui est mesuré ici ; mais ils travaillent dans un domaine de concentrations plus basses ($c \approx 10^{-2}$ mole/litre) et à 35°C ; de plus, ils ne donnent pas d'indication en ce qui concerne la précision des mesures.

3. Mesures de pression de vapeur. L'appareil de mesure par distillation non isotherme ne permet guère d'élever la température ; on est en effet limité par l'ébullition de l'éther. Aussi a-t-on cherché à mettre en oeuvre un appareil permettant de faire varier la température dans un large domaine : les techniques utilisables sont la distillation isotherme et la mesure directe de pression de vapeur.

L'appareil de mesure de pression de vapeur réalisé comporte deux éléments identiques. Chaque élément est composé d'une cellule contenant 50 cm³ de solvant, ou de solution, et d'un manomètre à mercure ; le volume de vapeur est faible (environ 50 cm³). Les deux éléments sont plongés dans un thermostat réglant la température à $\pm 0,01$ °C. L'une des cellules contient le solvant et l'autre la solution. Cet appareil permet la mesure des pressions de vapeur avec une précision d'environ ± 1 mm jusqu'à 3 atmosphères.

Le dégazage est effectué par l'intermédiaire d'un ballon de 500 cm³ dans lequel on fait d'abord le vide, puis que l'on met progressivement en communication avec la cellule pour éviter une ébullition rapide. On fait 4 dégazages successifs. Les mesures sont faites entre 25 et 65 °C.

La graisse des rodages a tendance à se dissoudre dans l'éther ; le mercure des manomètres noircit au contact des vapeurs et doit être changé entre deux remplissages.

La précision des mesures n'est pas très bonne et la loi de Raoult :

$$\Delta p/p = x, \text{ fraction molaire du soluté}$$

est observée avec une précision d'environ 10 % avec la benzophénone entre 25 °C et 65 °C pour les valeurs de x comprises entre 0,02 et 0,05. On remarque que la sensibilité de cet appareil est bien inférieure à celle de l'appareil de distillation non isotherme. EKELIN et SILLEN⁽³⁾ paraissent avoir rencontré les mêmes difficultés dans leurs mesures de pressions de vapeur de solution dans l'éther et leurs résultats sont peu précis.

L'intérêt de cette méthode est la possibilité d'une variation importante de température. Cet avantage n'a pu être exploité comme on l'espérait pour le bromure de lithium ; en effet, la solubilité de ce corps décroît rapidement au-dessus de 30 °C (voir chapitre VIII, 1 b) ; cependant les résultats de distillation non isotherme ont été vérifiés pour des concentrations de l'ordre de 1 mole/litre. Pour LiClO₄, la vérification est également bonne. On observe une croissance d'environ 10 % du degré de polymérisation lorsque la température passe de 25 °C à 65 °C ; mais cette élévation étant de l'ordre de grandeur des erreurs de mesures, on ne peut tirer qu'une conclusion sûre : le degré de polymérisation du perchlorate de lithium varie peu en fonction de la température.

Ainsi les mesures de pression de vapeur n'ont pas donné beaucoup de résultats nouveaux à cause du manque de précision de la méthode employée. Ces mesures complètent cependant de manière utile les mesures faites par distillation non isotherme.

CHAPITRE VII

ETUDE THEORIQUE DE LA POLYMERISATION DU BROMURE DE LITHIUM
EN PHASE VAPEUR

Du point de vue des associations, il existe des analogies indéniables entre le comportement des sels en phase vapeur et en solution dans un solvant non ionisant comme l'éther. Les organo-lithiens (44,67) sont les corps les plus fortement associés en solution comme en phase vapeur. Le bromure de lithium présente aussi des associations comparables dans les deux cas. Le bromure de mercure n'est par contre pas associé. En phase vapeur, on a également mis en évidence des associations entre halogénures différents : KFeCl_3 (70) par exemple, corps qui présente une grande analogie formelle avec les complexes Li^+MBr_3 précédemment étudiés.

Il est évident que l'état gazeux offre les conditions les plus simples, donc les mieux adaptées à une étude théorique ; cette étude théorique étant effectuée, on cherchera comment passer aux conditions existant en solution.

1. Description d'un modèle ionique. Parmi les halogénures alcalins, ceux de lithium sont les seuls à présenter une solubilité notable dans l'éther diéthylique. Or ce sont aussi les halogénures les plus associés en phase gazeuse. Dans les vapeurs de bromure de lithium (vers 600°C et sous 10^{-2} mm), on trouve une proportion importante de dimère (de l'ordre de 50 %) et des quantités moindres de trimère et même de tétramère (52). Des techniques expérimentales très diverses ont été employées par de nombreux auteurs : résonance magnétique (50,51) et analyse de la distribution des vitesses dans les jets moléculaires (49), spectrométrie de masse (52,53,54,68), spectrographie infra-rouge (55,56) et diffraction électronique (62,63) ; ainsi ont été obtenus de nombreux renseignements en ce qui concerne l'existence, l'abondance relative et la géométrie des associations. En phase gazeuse, il a été montré par déflexion électrique des jets moléculaires que le dimère du bromure de lithium n'a pas de moment dipolaire (57) ; l'absence de moment dipolaire pour les associations formées explique également que l'incrément diélectrique du bromure de lithium dans l'éther soit sensiblement nul (chapitre III, 4 a).

On se propose de construire et de calculer des modèles de molécules associées susceptibles de rendre compte, au moins qualitativement, des résultats expérimentaux.

Dans les modèles ioniques, on suppose que l'énergie W d'un système de particules chargées polarisables se décompose en deux termes : un terme W_e identique à celui que l'on a pour des interactions électrostatiques à longue distance, et un terme W_r qui correspond à la répulsion entre nuages électroniques rapprochés.

Si l'on considère un ensemble de charges $Z_1, Z_2, \dots, Z_n$ portant des dipôles induits $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$, le potentiel électrique existant autour de la charge Z_i s'écrit (58) :

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^n \left[\frac{Z_j e}{r_{ij}} - \frac{\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \right] \quad j \neq i \quad (\text{VII}, 1)$$

et l'énergie électrostatique W_e du système a pour expression :

$$W_e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n Z_i \varphi_i \quad (\text{VII}, 2)$$

Le potentiel de répulsion W_r entre deux ions séparés par une distance r est généralement exprimé sous la forme (71) :

$$W_r = A e^{-\frac{r}{\rho}} \quad (\text{VII}, 3)$$

Ici, la répulsion lithium-brome sera considérée comme seule importante. L'énergie de dispersion est négligée, ce qui est justifié puisqu'il s'agit d'interactions fortes.

L'énergie W du monomère gazeux et la distance r_0 entre les ions Li^+ et Br^- étant connues expérimentalement, le calcul de ρ et A ne comporte pas de difficulté : il suffit d'exprimer l'énergie W en fonction de r et d'écrire qu'elle passe par un minimum pour la valeur r_0 de r .

Le principal inconvénient de la méthode provient de l'imprécision sur les déterminations de W . Ceci explique pourquoi RITTNER (71) préfère calculer ρ à partir de :

$$\left(\frac{dW}{dr} \right)_{r=r_0} = 0 \quad \text{et de} \quad \left(\frac{d^2W}{dr^2} \right)_{r=r_0} = p \quad (\text{VII}, 4)$$

où p est la constante de force liée à la vibration de LiBr . Le calcul ainsi conduit, avec les données expérimentales $r_0 = 2,1704 \text{ \AA}$ (72) et $\nu = 576 \text{ cm}^{-1}$, donne $\rho = 0,34 \text{ \AA}$ et $W = 6,10 \text{ eV}$. Cette valeur de W a été obtenue d'une autre manière par BERKOWITZ (59) qui choisit a priori une valeur de ρ égale à $0,338 \text{ \AA}$ pour tous les halogénures alcalins ; cette valeur est la moyenne entre toutes les valeurs de ρ prises d'une part à l'état gazeux et d'autre part à l'état cristallisé.

Ce modèle est imparfait puisque la valeur de ρ n'est pas la même à l'état solide et à l'état gazeux ; c'est pourquoi les calculs que l'on peut faire ne permettent qu'une corrélation approximative entre W , r_0 et p . Aussi est-il logique de faire entrer l'énergie parmi les données de départ même si elle est connue avec une précision médiocre ; tous les calculs relatifs à ce modèle sont en effet d'abord des calculs d'énergie.

L'énergie W du monomère gazeux est calculée comme la somme :

$$W = E - D - I \quad (\text{VII}, 5)$$

D : énergie de dissociation de la molécule en atomes neutres,

I : potentiel d'ionisation de l'atome de lithium,

E : affinité électronique du brome.

Les valeurs numériques utilisées ici sont :

$$D = 4,35 \pm 0,3 \text{ eV}$$

$$I = 5,40 \pm 0,04 \text{ eV}$$

$$E = 3,52 \pm 0,05 \text{ eV}$$

qui conduisent à :

$$W = 6,23 \pm 0,4 \text{ eV}$$

$$\rho = 0,308 \text{ \AA}$$

$$A = 1950 \text{ eV}$$

La valeur de ρ est en accord avec les valeurs calculées par RITTNER⁽⁷¹⁾ sur d'autres halogénures alcalins : $\rho \simeq 0,31 \text{ \AA}$.

Cette valeur de W a été utilisée dans les calculs ; des données un peu plus récentes sur D et I sont fournies par KLOPMAN⁽⁷³⁾ et l'affinité électronique des halogènes a été mesurée avec une grande précision par BERRY et ses collaborateurs⁽⁷⁴⁾ ; les valeurs sont :

$$D = 4,38 \text{ eV}$$

$$I = 5,39 \text{ eV}$$

$$E = 3,38 \text{ eV (en désaccord avec la valeur antérieure).}$$

La valeur de W ainsi calculée est alors $6,39 \text{ eV}$ avec une incertitude qui ne doit pas dépasser $0,2 \text{ eV}$.

Une autre manière d'accéder à W passe par l'énergie de formation du cristal et l'énergie de sublimation : on évite de la sorte l'incertitude importante sur l'énergie de dissociation de LiBr . La valeur de l'énergie du cristal calculée par STOKES⁽⁷⁵⁾ ($191,6 \text{ kcal/mole}$) doit être ramenée à 188 à la suite des travaux de BERRY⁽⁷⁴⁾ ; la chaleur de sublimation du monomère est égale à 46 kcal/mole ⁽⁶³⁾. On obtient finalement $6,16 \text{ eV}$ avec une incertitude du même ordre. La valeur choisie est donc un moyen terme très acceptable.

La polarisabilité de l'ion Li^+ , $0,03 \text{ \AA}^3$, a été négligée. Il reste la polarisabilité de l'ion Br^- ; la valeur $\alpha = 4,16 \text{ \AA}^3$ est donnée par TESSMAN, KAHN et SHOCKLEY⁽⁷⁶⁾.

Ces constantes permettent enfin de calculer la fréquence de vibration

infra-rouge ν et le moment dipolaire μ . Les valeurs calculées sont : $\nu = 630 \text{ cm}^{-1}$ (valeur expérimentale 576 cm^{-1}) et $\mu = 6,15 \text{ D}$ (valeur expérimentale $6,19 \pm 0,15 \text{ D}$)⁽⁷²⁾ ; le désaccord n'est donc sensible que pour la fréquence de vibration infra-rouge ; il est dû au caractère approximatif du modèle choisi.

2. Etude théorique des modèles d'associations.

a) Géométrie des modèles. Il a été montré expérimentalement que le dimère a une forme en losange (figure VII, 1 a). Pour les autres associations, les modèles choisis possèdent un haut degré de symétrie, ce qui rend compte de l'absence de moment dipolaire. Ainsi pour le trimère, la forme triangulaire est la seule possibilité (figure VII, 1 b). Mais pour le tétramère, on peut avoir deux formes : une forme carrée et une forme tétraédrique (figures VII, 1 c et d).

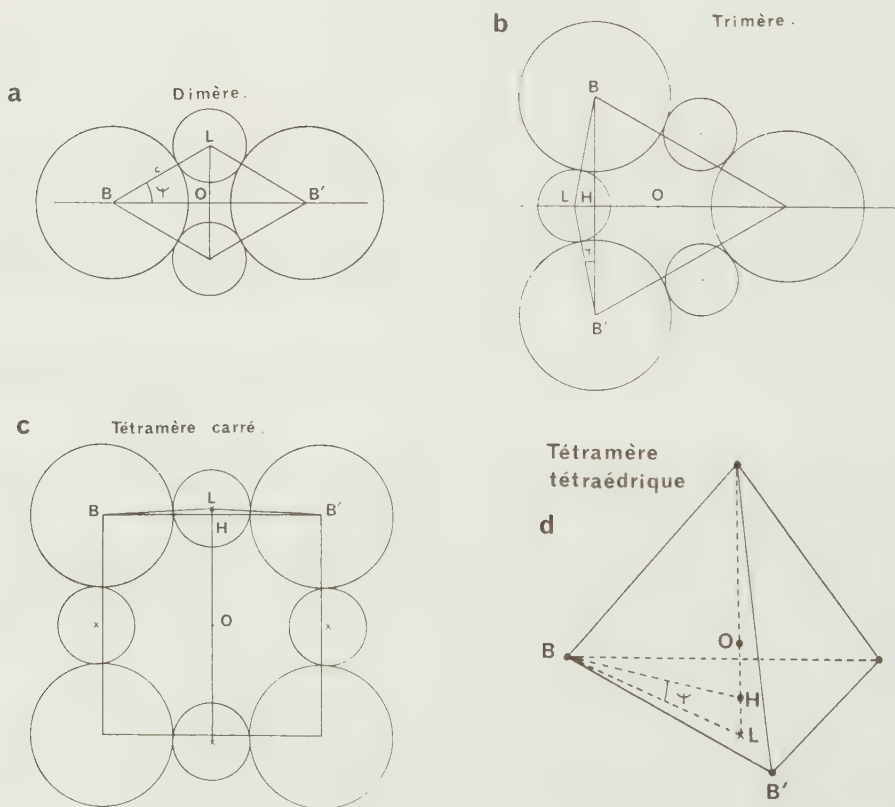


Figure VII, 1. - Modèles d'associations

b) Calcul des énergies et des distances interioniques. Pour le monomère, l'énergie s'écrit immédiatement :

$$W(r) = -\frac{e^2}{r} \left(1 + \frac{\alpha}{2r^3} \right) + A e^{-r/\rho} \quad (\text{VII}, 6)$$

Dans les autres cas, le calcul généralise ceux effectués par O'KONSKI et HIGUCHI (60) et par BERKOWITZ (59) sur les dimères.

Notations :

- O : centre de la molécule
- L : " d'un atome de lithium
- B et B' : " de deux atomes de brome en contact avec l'atome L
- H : projection de B sur OL
- n : degré de polymérisation
- m : nombre total de points de contact lithium-brome
- c : distance BL
- 2b : distance BB'
- ψ : angle BL, BH
- E : champ électrique en B
- E_c : fraction de E créée par les charges seules
- ψ_c^+ et ψ_c^- : potentiels en L et B créés par les charges seules
- K : facteur numérique.

L'énergie du polymère de degré n dépend de deux paramètres indépendants : c et ψ .

Dans tous ces édifices, les positions des ions de même nature se déduisent de l'une d'entre elles par les éléments de symétrie d'un même groupe de symétrie, et le champ électrique au centre d'un ion est radial. Dans ces conditions, nous avons pu montrer (note annexe 2) que l'énergie de l'édifice est de la forme :

$$W = \frac{n}{2} (e \psi_c^+ - e \psi_c^- - \alpha E E_c) + m A e^{-c/\rho} \quad (\text{VII}, 7)$$

avec : $E = E_c / \left(1 + \frac{K\alpha}{b^3} \right) \quad (\text{VII}, 8)$

Le terme $K\alpha/b^3$ est toujours petit devant 1 (de l'ordre de 0,05)

Les valeurs de m , n , K , de la somme $\psi_c^+ - \psi_c^-$ et du champ E_c sont rassemblées pour les différents cas dans le tableau ci-dessous (tableau VII, 1).

Tableau VII, 1

	Dimère $n=2$ $m=4$	Tétramère $n=4$ $m=8$ carre $d^2 = a^2 + 4ab + 5b^2$
$\frac{1}{e} [\psi_c^+ - \psi_c^-]$	$-\frac{4}{c} + \frac{1}{2a} + \frac{1}{2b}$	$\frac{1+2\sqrt{2}}{2\sqrt{2}} \left[\frac{1}{b} + \frac{\sqrt{2}}{a+b} \right] - \frac{4}{c} - \frac{4}{d}$
$\frac{1}{e} E_c$	$\frac{2b}{c^3} - \frac{1}{4b^2}$	$\left[\frac{b-a}{c^3} + \frac{a+3b}{d^3} \right] \sqrt{2} - \frac{2\sqrt{2}+1}{8b^2}$
k	$\frac{1}{4}$	$\frac{1+3\sqrt{2}}{8\sqrt{2}}$
	Trimère $n=3$ $m=6$	Tétramère $n=4$ tétraédrique $m=12$
$\frac{1}{e} [\psi_c^+ - \psi_c^-]$	$\frac{1}{b} - \frac{4}{c} + \frac{2}{b+a\sqrt{3}} - \frac{2}{a+b\sqrt{3}}$	$\frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{2}[b\sqrt{6}+a]} - \frac{2}{2b\sqrt{\frac{2}{3}}+a} - \frac{6}{c} + \frac{3}{2b}$
$\frac{1}{e} E_c$	$\frac{1}{[a+b\sqrt{3}]^2} + \frac{b\sqrt{3}-a}{c^3} - \frac{\sqrt{3}}{4b^2}$	$\frac{4b}{c^3}\sqrt{\frac{2}{3}} - \frac{a}{c^3} + \frac{1}{[2b\sqrt{\frac{2}{3}}+a]^2} - \frac{1}{2b}\sqrt{\frac{2}{3}}$
k	$\frac{7}{16}$	$\frac{5}{8}$

Les formules donnant l'énergie sont trop compliquées pour permettre une recherche mathématique explicite du minimum. Aussi a-t-on recherché dans chaque cas ce minimum par quadrillage de la surface $W(c, \psi)$; les calculs ont été effectués sur l'ordinateur électronique CAB 500 (tableau VII, 2).

Tableau VII, 2

		Monomère	Dimère	Trimère	Tétramère carré:tétraédrique	
Energie	Kcal/mole	0	44,3	75,6	145,9	188,5
$n \epsilon_1 - \epsilon_n$	10^{13} erg/molécule	0	30,8	52,5	101,4	131
c	Å	2,17	2,39	2,38	2,34	2,59
ψ			32°	10°	3°	21°
$\log z_n^*$		31,61	45,46	56,11	74,79	85,80

3. Comparaison des résultats calculés et des résultats expérimentaux.

a) Cas du Dimère. Le dimère est bien connu, à la fois du point de vue de l'énergie et des distances interatomiques. Un calcul analogue au nôtre a été effectué par BERKOWITZ ⁽⁵⁹⁾, avec des valeurs de A et ρ assez différentes. MILNE et CUBICCIOTTI ⁽⁶¹⁾ emploient un procédé de calcul assez différent où la polarisabilité des ions n'intervient pas : ce modèle est simple mais ne donne pas de très bons résultats ; tous les résultats sont rassemblés dans le tableau VII, 3.

Tableau VII, 3

DIMERE	Energie Kcal/mole	Distance Li Br Å	Distance Br-Br Å	Angle ψ
Résultats expérimentaux (49, 54, 62)	44 ± 3	2,35	3,85	$35^\circ \pm 2^\circ$
Calcul par BERKOWITZ ⁽⁵⁹⁾	39,2	2,47	4,20	32°
Calcul par MILNE et CUBICCIOTTI ⁽⁶¹⁾	52,3	2,34	3,50	42°
Présent Calcul	44,3	2,39	4,07	32°

b) Cas du Trimère. L'énergie du trimère a été déterminée approximativement par MILLER et KUSH ⁽⁴⁹⁾. Le présent calcul est en progrès sensible sur celui de MILNE et CUBICCIOTTI ⁽⁶⁴⁾ et l'accord avec l'expérience est très bon (tableau VII, 4).

Tableau VII, 4

TRIMERE	Energie Kcal/mole	Distance Li Br Å	Distance Br-Br Å	Angle ψ
Résultats expérimentaux ⁽⁴⁹⁾	79 ± 5			
Calcul par MILNE et CUBICCIOTTI ⁽⁶⁴⁾	106	2,33	4,10	28°
Présent Calcul	76	2,38	4,69	10°

c) Cas du Tétramère. Les données expérimentales concernant le tétramère sont des plus restreintes : en effet, son abondance est trop faible pour qu'il soit mis en évidence par la plupart des techniques, y compris les analyses de vitesse dans les jets moléculaires ; la seule technique qui a permis de le mettre en évidence est la spectrométrie de masse. Grâce à ces résultats, on peut se faire une idée de son abondance ; cependant une exploitation précise des résultats exigerait la connaissance des sections efficaces relatives d'ionisation ; comme un rapport 2 ou 3 dans les concentrations a peu d'importance, on admettra que les intensités observées et les concentrations sont proportionnelles. BERKOWITZ (52) a observé que $\text{Li}_4\text{Br}_3^+/\text{Li}_2\text{Br}^+ \simeq 10^{-3}$, rapport que l'on admettra égal à $\text{Li}_4\text{Br}_4/\text{Li}_2\text{Br}_2$.

Dans le cas du dimère et du trimère, une étude en fonction de la température permettait d'accéder à l'énergie des associations ; ici cette étude n'a pas été faite et il faut avoir recours à une étude statistique pour obtenir un ordre de grandeur de l'énergie.

En négligeant les termes concernant les vibrations fondamentales et la correction de niveau fondamental, les fonctions de partition des différentes associations s'écrivent :

pour le monomère (un axe de révolution) :

$$z_1 = \frac{V}{h^3} [2\pi M kT]^{\frac{3}{2}} \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} \quad (\text{VII, 9})$$

pour le polymère de degré n (pas d'axe de révolution) :

$$z_n = \frac{V}{h^3} [2\pi n M kT]^{\frac{3}{2}} \frac{8\pi^2 [2\pi kT]^{\frac{3}{2}}}{\sigma_n h^3} [I_{nx} I_{ny} I_{nz}]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} \quad (\text{VII, 10})$$

Notations :

- M : masse d'une molécule de LiBr
- I : moment d'inertie du monomère
- I_{nx}, I_{ny}, I_{nz} : moments d'inertie du polymère autour des axes Ox, Oy, Oz
- σ_n : facteur de symétrie d'EHRENFEST et TRKAL
- ϵ_n : énergie de Li_nBr_n
- V : volume accessible à la molécule.

La condition d'équilibre revient à écrire que l'énergie libre du système est minimum.

Cette condition explicitée s'écrit :

$$k_{mn}^q = \frac{[Li_n Br_n]^m}{[Li_m Br_m]^n} = \frac{z_n^{*m}}{z_m^{*n}} N^{n-m} \quad (\text{VII}, 11)$$

avec $z_n^* = z_n/V$, q plus grand commun diviseur de m et n . Comme dans ce qui précède, on prend $\epsilon_1 = 0$.

Dans cette méthode, on n'a pas tenu compte de la variation d'entropie de vibration : or BAUER, DINER et PORTER ⁽⁶⁵⁾ ont montré que cette variation n'était pas négligeable : si l'entropie de translation et celle de rotation diminuent, l'entropie de vibration augmente par suite de l'apparition de nombreux modes de vibration dans les molécules associées. Mais les calculs sont très complexes au-delà du dimère. Ceci explique que, en utilisant ce calcul simplifié, on trouve des valeurs de l'énergie nettement trop élevées : pour le dimère 51 Kcal/mole au lieu de 44 Kcal/mole.

En utilisant les résultats de BERKOWITZ ⁽⁵²⁾ : $\log K_{24} \approx 3,7$ ($T = 850^\circ K$). Cette valeur reportée dans l'équation (VII, 11) donne $\epsilon_4 - 2 \epsilon_2 = -45$ Kcal/mole. D'où $\epsilon_4 = -133$ Kcal/mole ; le calcul ainsi mené donne en principe une valeur trop forte de l'énergie du tétramère : si la différence $\epsilon_4 - 2 \epsilon_2$ est trop forte de 16 %, comme dans le cas de l'équilibre dimère-monomère, alors $\epsilon_4 = -127$ Kcal/mole.

Ces valeurs doivent être comparées avec les valeurs calculées pour les modèles carré et tétraédrique (tableau VII, 2) ; la valeur obtenue pour la forme carrée est un peu élevée (146 Kcal/mole), mais n'est pas absurde compte tenu des incertitudes du calcul et de la valeur expérimentale. Par contre, la valeur calculée pour la forme tétraédrique est invraisemblable ; en effet elle dépasse l'énergie de sublimation du cristal.

On doit donc conclure que le modèle électrostatique déduit du cas du monomère est très imparfait dans le cas d'un tétramère à structure tétraédrique ; ceci n'est pas très étonnant car ce même modèle représente mal les propriétés du cristal. Aussi ce calcul ne permet-il pas de savoir si la structure du tétramère est carrée ou tétraédrique ; la structure tétraédrique semble la plus normale à cause de son degré de symétrie particulièrement élevé et de sa proximité de la structure cristalline ; mais il est connu que certains corps présentent des associations à 6 éléments dont la structure est certainement cyclique (HF gazeux ⁽⁶⁶⁾, RLi ⁽⁶⁷⁾) ; une structure carrée serait plus proche de ce type d'associations ; aussi la question reste-t-elle posée.

4. Discussion et conclusion. Lorsque l'on analyse les données expérimentales, on remarque que l'on retrouve sensiblement la valeur de l'énergie des associations en supposant que la chaleur de sublimation est la même pour le monomère et pour les autres associations ^(54, 63) ; dans le cas du bromure de lithium, la chaleur de sublimation du monomère est estimée à 46 Kcal/mole ;

cette valeur ⁽⁶³⁾ donne pour les énergies des associations :

Dimère	:	ϵ_2	=	46 Kcal/mole	(expérimentalement 44)
Trimère	:	ϵ_3	=	92 Kcal/mole	(" 79)
Tétramère	:	ϵ_4	=	138 Kcal/mole	(évalué ici à 127)

On constate que l'ordre de grandeur de l'énergie de formation du tétramère est tout à fait vraisemblable.

Ce calcul nous a montré le caractère empirique et la précision limitée des modèles électrostatiques ; pourraient-ils être remplacés par des modèles quantiques plus rigoureux ? En principe oui, mais les calculs sont déjà compliqués, nécessitent des approximations et donnent des résultats très approchés dans le cas des monomères ⁽⁷³⁾ ; aussi dépassent-ils les possibilités actuelles dans le cas des associations.

CHAPITRE VIII

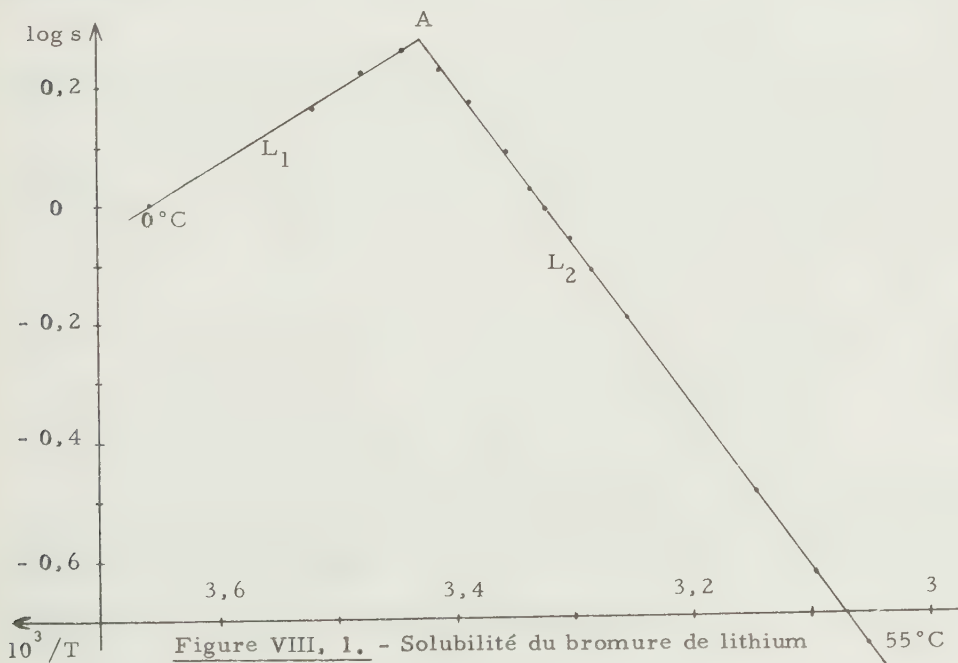
ETUDE DES SOLUTIONS DE BROMURE DE LITHIUM
DANS L'ETHER DIETHYLIQUE

1. Aspect thermodynamique. Dans le cas où une solution est idéale et où le soluté possède une solubilité limitée, deux grandeurs permettent d'accéder à la description thermodynamique du système : la chaleur de dissolution ΔH et la solubilité s .

La chaleur de dissolution peut s'obtenir de deux manières :

a) Par mesure calorimétrique. Cette méthode étant directe est valable pour n'importe quel type de solution. Elle a été appliquée au système $\text{LiBr} - \text{Et}_2\text{O}$ pour des concentrations en LiBr variant de 0,5 à 1,2 mole/litre. A la précision des mesures, la chaleur de dissolution ne dépend pas de la concentration finale. Elle est égale à $-2,3$ Kcal/mole (dissolution exothermique) soit $-9,2$ Kcal/mole de Li_4Br_4 , avec une précision estimée à 10 %, qui pourrait être améliorée avec un dispositif de mesure plus perfectionné.

b) Par la variation de solubilité en fonction de la température. Les mesures de solubilité comportent certaines difficultés expérimentales (voir note annexe 3) ; la figure VIII, 1 représente la courbe $\log s$ vs $1/T$ dans l'intervalle $0^\circ\text{C} - 55^\circ\text{C}$.



Cette courbe est formée de deux portions parfaitement rectilignes L_1 et L_2 qui se coupent en un point A pour la température $18,5^\circ\text{C}$. La partie L_1 correspond à un étherate que l'on observe sous forme de paillettes brillantes. La partie L_2 correspond à la phase solide Li Br non étheré ; cette partie de la courbe permet d'obtenir l'enthalpie de dissolution par la formule de Van't HOFF :

$$\frac{d \log s}{dT} = - \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{VIII}, 1)$$

La valeur de ΔH ainsi évaluée est égale à $- 12 \text{ kcal/mole}$ et est remarquablement constante entre 20°C et 55°C .

Cette valeur est plus élevée que la valeur mesurée calorimétriquement. Mais elle suppose la solution idéale et le degré d'association exactement égal à 4. Cependant le désaccord entre les valeurs trouvées par les deux méthodes serait bien plus considérable si l'on supposait que Li Br est sous forme monomère : les valeurs seraient alors $- 2,3$ et $- 12 \text{ kcal/mole}$ au lieu de $- 9,2$ et $- 12$; le désaccord serait encore plus important si l'on supposait Li Br ionisé. Ceci est donc un argument supplémentaire en faveur d'un degré de polymérisation de l'ordre de 4 ; ce type de raisonnement a été mis en pratique par BRÖNSTED (88) qui a ainsi montré que le soufre dissous dans le benzène était sous forme S_8 ; dans ce cas, la solution était certainement plus proche de l'idéalité.

Dans la suite, on prend pour valeur de la chaleur de dissolution, la valeur déterminée calorimétriquement.

Ecrire que la solution est saturée revient à écrire l'égalité des potentiels chimiques de Li_4Br_4 dans le cristal et dans la solution, soit $4 \mu_{\text{cr}}$ et μ_s . Si l'on admet que la solution est idéale, ceci prend la forme :

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \log x_s = 4 \mu_{\text{cr}} \quad (\text{VIII}, 2)$$

x_s : fraction molaire de Li_4Br_4 dans la solution saturée.

μ_s^0 : potentiel chimique de Li_4Br_4 dans l'état standard où $x = 1$.

A 25°C , en solution saturée, $x_s \approx 0,032$; en reportant l'expression du potentiel chimique dans (VIII, 2) :

$$S_s^0 = \frac{\Delta H}{T} + R \log x_s + 4 S_{\text{cr}} \quad (\text{VIII}, 3)$$

S_s^0 : entropie standard de Li_4Br_4 dans la solution.

S_{cr} : entropie de Li Br dans le cristal ($17 \text{ cal/mole-degré}$).

En remplaçant les trois termes par leur valeur :

$$S_s^0 = 30 \text{ cal/mole-degré} \quad (\text{VIII}, 4)$$

2. Manifestations de la solvation.

a) Résultats thermodynamiques. La valeur de l'entropie partielle de Li_4Br_4 en solution, 30 cal/mole-degré, est faible, en particulier plus faible que celle du cristal.

Ceci est à rapprocher des entropies partielles que l'on observe pour les ions dissous dans l'eau : ces entropies partielles sont souvent faibles, et même négatives pour les cations petits et fortement chargés (81). La diminution d'entropie est due à un accroissement de l'ordre des molécules de solvant autour de l'ion.

Dans le cas des ions monoatomiques dissous dans l'eau, le calcul de l'entropie d'hydratation est possible en comparant l'entropie d'un ion dissous à l'entropie d'un gaz rare de même dimension.

Ici la situation est différente car l'entropie du tétramère gazeux comporte de nombreux termes de vibration difficiles à évaluer et l'on ne possède pas non plus de données expérimentales sur cette entropie.

Néanmoins, la valeur particulièrement basse obtenue pour l'entropie du tétramère en solution est une indication en faveur de la solvation.

b) Etude par résonance magnétique nucléaire. Le spectre de RMN de l'éther comporte un triplet pour le groupement CH_3 et un quadruplet pour le groupement CH_2 ; les déplacements chimiques correspondants sont désignés par δ_3^0 et δ_2^0 .

Nous avons d'abord vérifié que si l'on dissout du CCl_4 dans l'éther, on observe un déplacement global du spectre (0,08 p.p.m. pour 2 moles/litre) ; cet effet est dû à une faible variation du diamagnétisme du milieu.

Pour les sels dissous dans l'éther, le comportement est différent : les couplages ne sont toujours pas modifiés mais le quadruplet du CH_2 est plus déplacé que le triplet du CH_3 . Soit δ_2 et δ_3 les nouveaux déplacements chimiques ; on observe que, de manière très approximative :

$$\delta_2^0 - \delta_2 \approx 1,5 (\delta_3^0 - \delta_3)$$

A la concentration de 1 mole/litre, les valeurs de $\delta_3^0 - \delta_3$ pour LiBr , LiClO_4 et ZnBr_2 sont : 0,08 , 0,08 et 0,22 p.p.m.

Les conséquences de ces résultats sont les suivantes :

1) Le déplacement chimique de CH_2 est le plus modifié, ce qui montre que la molécule associée à l'éther est plus proche des hydrogènes du CH_2 que de ceux du CH_3 : il en est ainsi si elle se fixe sur l'oxygène.

On observe un effet analogue lorsqu'on fixe un substituant électronéga-

tif (Cl, Br, OH) sur une molécule de carbure saturé⁽⁷⁷⁾ ; le déplacement chimique varie dans ce sens et sa variation est surtout importante pour les hydrogènes très proches du substituant.

2) Comme le spectre n'est pas dédoublé, on ne peut pas faire la distinction entre les molécules d'éther libres et les molécules d'éther de solvation ; ceci signifie que les molécules d'éther de solvation s'échangent très rapidement avec les molécules d'éther libres ; on observe alors une moyenne entre les déplacements chimiques des deux types de molécules. Dans le cas des ions hydratés, l'échange rapide est une règle presque toujours suivie.

c) Etude diélectrique. Le calcul du moment dipolaire de Li_4Br_4 en solution dans l'éther a été effectué par BONNET⁽⁷⁸⁾ en utilisant l'équation de Onsager généralisée par BARRIOL⁽⁷⁹⁾ aux mélanges. Le calcul de μ^2 à partir des propriétés de la solution (constante diélectrique, densité, indice) donne une valeur de l'ordre de $\sim 2 \text{ D}^2$. En soi, une telle valeur ne saurait avoir de signification physique, pas plus qu'une entropie partielle négative ; ici aussi l'interprétation doit être conduite en termes de solvation : des molécules d'éther sont " gelées " autour de l'édifice associé supposé non polaire ; leur polarisation d'orientation cesse alors de contribuer à la constante diélectrique du milieu. Des interprétations analogues sont données pour le comportement diélectrique des solutions ioniques aqueuses en hyperfréquences^(82, 83).

d) Spectres proche infra-rouge. Le spectre infra-rouge a été étudié dans la région $2100\text{--}2700 \text{ m}\mu$ ($3700\text{--}4700 \text{ cm}^{-1}$) avec des cuves de $0,1 \text{ cm}$ d'épaisseur. Dans ce domaine, l'éther a un spectre d'absorption important.

L'éther a été mis en référence ; l'intensité de son absorption n'est pas trop grande ; aussi la compensation est-elle bonne et la ligne de base obtenue en prenant également l'éther pur comme échantillon est parfaitement horizontale. Sur la figure (VIII, 2) ϵ a été porté en fonction de λ pour différentes solutions éthérées.

Si l'échantillon est de l'éther dilué d'un peu de CCl_4 , corps transparent dans ce domaine, on retrouve le spectre de l'éther renversé ; ceci correspond à la diminution de la concentration de l'éther dans l'échantillon.

Mais, si l'échantillon est une solution d'un sel, le spectre obtenu est très différent : comme dans le cas précédent, certaines parties sont au-dessous de la ligne de base ; mais d'autres parties sont au-dessus. L'allure du spectre ne dépend pratiquement pas du sel dissous (LiBr , LiClO_4 , ZnBr_2 , Li_2MnBr_4). S'il s'agissait d'une absorption due au soluté, la position des pics varierait d'un soluté à l'autre. Il est donc logique d'attribuer ces modifications à des perturbations apportées par le soluté aux vibrateurs de la molécule d'éther ; des perturbations de ce genre sont bien connues, par exemple dans le spectre de vibration des cétones engagées dans une liaison hydrogène. A concentration égale, la

perturbation est environ deux fois plus intense pour ZnBr_2 que pour LiClO_4 ou LiBr , ce qui est en accord avec la forte charge de Zn.

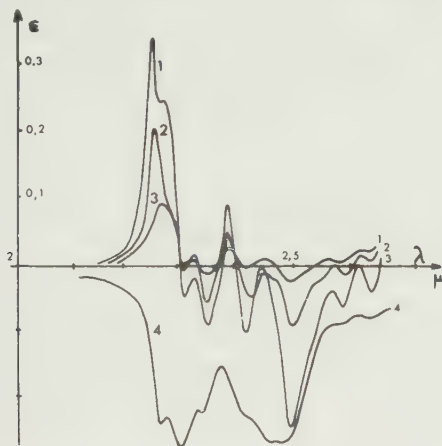


Figure VIII, 2

1. LiClO_4	2,6 mole/litre
2. ZnBr_2	0,8 mole/litre
3. LiBr	1 "
4. CCl_4	2 "

En résumé, les spectres proche infra-rouge montrent qu'il existe des interactions fortes entre les sels dissous et les molécules d'éther. Une interprétation plus précise n'est pas possible à cause des difficultés qui existent dans l'interprétation des spectres proche infra-rouge (harmoniques de vibration).

3. Conduite des calculs théoriques. A l'état gazeux, le système d'énergie conventionnellement nulle est constitué par les ions placés à une distance infinie les uns des autres.

A l'état dissous, on peut concevoir deux manières d'aborder le problème :

a) Les ions en solution sont placés à une distance infinie les uns des autres, puis rapprochés pour former l'édifice associé (4 : point de vue "ionique").

b) La molécule associée est préalablement construite à l'état gazeux ; ensuite, elle est mise en solution (5 : point de vue "moléculaire").

Les valeurs obtenues doivent réaliser le bilan énergétique :

$$W_a + W_s = W_{cr} + \Delta H \quad (\text{VIII}, 5)$$

W_a : énergie de formation des associations.

W_s : énergie de solvation.

W_{cr} : énergie du cristal (-188 kcal/mole)

ΔH : chaleur de dissolution (- 2,3 kcal/mole)

4. Point de vue ionique. On admet que les forces électrostatiques ont la même expression que dans le vide, mais sont divisées globalement par une constante D , tandis que les forces de répulsion sont inchangées ; on prend pour valeur de D la valeur ϵ de la constante diélectrique macroscopique du milieu. Le calcul a été fait en détail précédemment (69). Les énergies obtenues sont suffisantes pour rendre compte qualitativement de la stabilité des édifices associés.

L'énergie W_a que l'on obtient pour Li_4Br_4 est de l'ordre de 40 kcal/mole de LiBr. Le terme de solvation W_s serait donc égal à 150 kcal/mole de LiBr, valeur vraisemblable pour des ions séparés mais non pour un édifice neutre et non polaire.

Les principaux défauts de cette méthode de calcul sont les suivants :

a) Les effets de saturation diélectrique dus à l'orientation totale des dipôles dans les champs élevés sont ignorés. La valeur choisie pour D est donc trop élevée, et le terme W_a est trop faible.

b) Le milieu est traité comme un continuum ; ce n'est pas du tout le cas à l'échelle atomique ; aux très courtes distances, aucun milieu polarisable ne sépare les ions et la constante diélectrique est alors égale à 1.

Ainsi, ce genre de calcul qui donne de bons résultats dans le cas des grandes distances interioniques (théorie de Debye et Hückel des solutions ioniques diluées) doit être considéré comme très peu satisfaisant pour le calcul des associations.

5. Point de vue moléculaire.

a) Données expérimentales. Comme on construit d'abord l'édifice à l'état gazeux, il faut revenir aux données expérimentales établies à l'état gazeux (Chapitre VII) ; la valeur la plus vraisemblable pour cette énergie est $W_4 - 4W_1 = -127$ kcal/mole. En rapportant cette énergie à une mole de LiBr, on obtient pour l'énergie d'association W_a :

$$W_a = 1/4 W_4 = -174,4 \text{ kcal/mole}$$

Or l'énergie de LiBr en solution $W_{cr} + \Delta H = -190,3$ kcal/mole. Avec le bilan d'énergie (VIII, 5), on obtient l'énergie de solvation W_s :

$$W_s = -16 \text{ kcal/mole}$$

b) Description d'un modèle. La géométrie des édifices associés (tétraèdre et carré) est celle qui a été calculée au chapitre VII.

Le calcul d'énergie de solvation est effectué en supposant l'ion Li^+ accolé à une seule molécule d'éther. Ceci est justifié dans le cas d'un édifice tétraédrique car Li^+ est déjà accolé à 3 ions Br^- . Dans le cas d'un édifice carré, cette hypothèse est moins fondée ; elle reste néanmoins plausible car, contrairement à ce qu'il se passe pour l'ion Li^+ isolé, il existe une direction d'approche nettement préférentielle : la direction OL (figure VIII, 3) ; en effet, dans cette direction, le champ E est le plus intense et l'encombrement stérique est minimum ; pour qu'il y ait fixation d'une seconde molécule d'éther, il faudrait que le gain d'énergie du système compense la perte d'entropie due au gel d'une molécule d'éther, soit environ 5 kcal/mole à 300°K.

La molécule d'éther est considérée comme un dipole localisé au centre I de l'atome d'oxygène ; la polarisabilité est supposée réduite à celle de l'atome d'oxygène. Les valeurs numériques sont $\mu = 1,16 \text{ D}$ et $\alpha = 0,4 \text{ \AA}^3$ (α est tirée de la réfraction molaire de l'oxygène dans les éthers)⁽⁸⁹⁾.

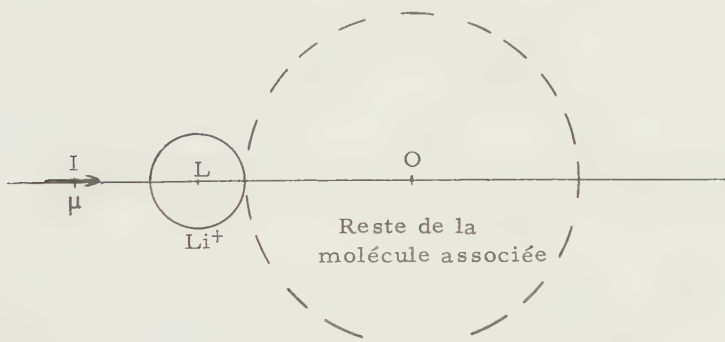


Figure VIII, 3

c) Calcul du champ et de l'énergie. Pour une molécule d'éther, l'énergie de solvation W_s s'écrit :

$$W_s = - \vec{\mu} \cdot \vec{E} - \frac{\alpha E^2}{2} \quad (\text{VIII, 6})$$

Le champ $\vec{E}$ est le champ au centre de l'atome d'oxygène ; pour calculer ce champ, on ne tient compte que de la contribution des charges ; on a vu en effet que, dans un cas très voisin (VII, 8), la contribution des dipôles induits sur le brome était faible (de l'ordre de 5 %) ; la contribution des champs créés par les autres molécules d'éther de solvation est encore plus faible étant donnée la distance importante (6 Å) qui sépare deux molécules d'éther fixées sur deux ions Li^+ voisins.

Dans les corps cristallisés suivants : Li_2O , LiOH et $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ les quatre valeurs de la distance Li-O sont comprises entre 1,95 et 2,00 Å⁽⁹¹⁾. Dans le présent calcul, comme il s'agit d'interactions relativement faibles, on

prendra la valeur la plus élevée : $2,00 \text{ \AA}$.

Avec ces paramètres, on a construit les épures des modèles calculés à l'état gazeux, ce qui permet de calculer E comme somme géométrique des différentes contributions.

Les valeurs de E sont :

- pour l'édifice carré : $0,8.10^6 \text{ u.e.s.}$
- pour l'édifice tétraédrique: $0,9.10^6 \text{ u.e.s.}$
- pour l'ion isolé : $1,2.10^6 \text{ u.e.s.}$

L'équation (VIII,6) permet alors de calculer l'énergie de solvation :

- pour l'édifice carré : $W_s = - 15 \text{ kcal/mole}$
- pour l'édifice tétraédrique: $W_s = - 17 \text{ kcal/mole}$

Ces valeurs sont en très bon accord avec la valeur expérimentale ; cet accord ne doit cependant pas faire illusion car les valeurs expérimentales ne sont connues que de manière très approchée ; c'est pourquoi la cohérence des ordres de grandeur suffirait déjà à justifier l'emploi du modèle.

Le calcul appliqué à un ion Li^+ en solution dans l'éther et tétracoordiné donne pour énergie de solvation $W_s = - 80 \text{ kcal/mole}$, valeur beaucoup plus faible que dans l'eau ; ceci explique que les ions sont pratiquement absents dans une solution étherée de LiBr .

d) Application du modèle à l'ion Li^+ dissous dans l'eau. Le modèle d'ELEY-EVANS⁽⁸⁴⁾ permet de tenir compte des perturbations apportées à la structure de l'eau par la dissolution des ions ; on obtient pour énergie d'hydratation d'un ion tétracoordiné :

$$W_s = Q - 4 \mu e/r^2 - e^2/2 (r + D)$$

$Q = 31 \text{ kcal/mole}$ pour un cation

$D =$ diamètre d'une molécule d'eau ($2,8 \text{ \AA}$)

$r =$ distance Li-O .

En remplaçant r par sa valeur, on obtient :

- pour $r = 1,95 \text{ \AA}$: $W_s = - 129 \text{ kcal/mole}$
- pour $r = 2,00 \text{ \AA}$: $W_s = - 120 \text{ kcal/mole}$

La valeur expérimentale⁽⁸¹⁾ est $- 123 \text{ kcal/mole}$; ceci justifie donc le choix de r à partir de paramètres cristallins.

6. Conclusion. Les considérations précédentes nous permettent de mieux comprendre le mécanisme de dissolution dans l'éther d'un sel comme le bromure de lithium.

A cause de son moment dipolaire relativement faible et de son encombrement important, l'éther solvate assez mal les ions. Aussi, par ce mécanisme, le bilan énergétique est-il trop défavorable pour que l'on parvienne à démolir un édifice cristallin.

Une seconde possibilité intervient alors : le cristal est démoli non en ions simples mais en motifs neutres contenant un certain nombre d'ions ; ce processus demande peu d'énergie : dans le vide il se produit d'ailleurs à des températures modérées (500°C). Il suffit alors de solvater les ions Li^+ situés à la périphérie de l'édifice pour obtenir un bilan énergétique favorable. Un tel édifice peut donc se former dès la température ordinaire, ce qui permet une solubilité importante.

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude des systèmes $\text{LiBr} - \text{MBr}_2$ dans l'éther diéthylique anhydre. Notre étude de cosolubilité prolonge les travaux de MONNIER ; cette méthode permet seulement de montrer que dans certains des systèmes ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Cd}$) il y a formation du complexe parfait Li_2MBr_4 .

Dans les autres cas ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Hg}$) nous avons dû utiliser des méthodes physico-chimiques plus élaborées : la spectrophotométrie d'absorption et les mesures de constante diélectrique. Cette dernière technique ne présente pas de difficulté particulière, la conductivité des solutions étant ici très faible ; c'est alors une méthode originale et précise d'étude des complexes minéraux en solution. Nous avons analysé les résultats expérimentaux par la méthode des variations continues que nous avons étendue au cas des deux complexes peu dissociés ; la méthode du rapport molaire a également été utilisée. Dans tous les cas nous avons conclu à la formation des deux complexes LiMBr_3 et Li_2MBr_4 et donné leur constante de formation.

Les spectres de ces composés nous ont permis de les classer dans une catégorie de complexes connus dans l'eau et dans certains solvants organiques. Dans l'éther leur stabilité élevée facilite l'étude de leurs propriétés.

La seconde partie est consacrée à l'étude des auto-associations. Dans la méthode du rapport molaire il existe en effet des difficultés d'interprétation pour les fortes concentrations en LiBr ; nous avons montré que ces difficultés sont résolues si l'on admet que LiBr est auto-associé avec un degré d'association de l'ordre de 4. Les mesures de constante diélectrique confirment cette hypothèse et montrent que les édifices sont non polaires et vraisemblablement solvatés. D'autres techniques (Résonance magnétique nucléaire, spectrophotométrie proche infra-rouge) nous ont permis de vérifier qu'il existe une solvation importante.

Nous avons appliqué les lois de Raoult (Distillation non isotherme) à l'étude de l'auto-association de différents sels ; la plupart d'entre eux sont auto-associés, surtout aux fortes concentrations. Pour LiBr le degré d'association est particulièrement élevé (égal à 4) et sensiblement constant. Ce phénomène est rapproché de l'auto-association de LiBr en phase vapeur, où des polymères de degré 2, 3 et 4 ont été mis en évidence. Nous avons repris la théorie de l'auto-association en phase gazeuse et l'avons étendue au trimère et au tétramère.

Pour passer à la théorie des solutions, nous admettons que le tétramère Li_4Br_4 est la seule espèce présente. L'édifice construit à l'état gazeux est solvato par des molécules d'éther ; en tenant compte des interactions charge dipole et charge dipole induit nous obtenons un bilan énergétique

satisfaisant. Cette étude permet de comprendre le mécanisme de solubilité de LiBr dans l'éther. L'énergie de l'édifice associé croît avec le degré de polymérisation et atteint Li_4Br_4 une valeur peu inférieure à celle du cristal ; la solvation apporte alors un supplément d'énergie suffisant. Le degré de polymérisation de LiBr est limité : pour de gros édifices certains ions Li^+ seraient à l'intérieur de l'édifice donc inaccessibles aux molécules d'éther, ce qui diminuerait beaucoup l'énergie de solvation. Il semble ainsi que Li_4Br_4 soit le compromis optimal.

NOTES ANNEXES

NOTE 1 (Chapitre I, 3 c) - Cosolubilité $\text{CoBr}_2 - \text{H}_2\text{O}$ dans l'éther.

Une étude systématique de la cosolubilité $\text{CoBr}_2 - \text{H}_2\text{O}$ nous a montré que la solubilité de CoBr_2 était sensiblement proportionnelle à la teneur en eau de l'éther et que, dans la solution saturée en CoBr_2 , les teneurs molaires en CoBr_2 et en eau étaient égales. Il y a donc formation du complexe $\text{CoBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ soluble. Il est d'ailleurs possible que la solubilité de CoBr_2 dans l'éther "anhydre" soit précisément due à la teneur résiduelle en eau de l'éther.

NOTE 2 (Chapitre VII, 2) - Calcul de l'énergie d'édifices ioniques possédant un degré de symétrie élevé.

L'exemple étudié est celui de Li_nBr_n où Li^+ n'est pas polarisable.

Les ions sont groupés autour d'un point O, de telle sorte que tous les ions de même nature aient strictement le même entourage ; il est donc nécessaire que ces ions soient répartis aux sommets d'un polygone - ou d'un polyèdre - régulier. Par raison de symétrie, le champ qui s'exerce sur un ion arbitraire est alors radial.

Notations.

Les indices supérieurs + et - indiquent que l'on se place sur une charge + ou sur une charge -.

Les indices c et d indiquent les contributions relatives respectivement aux charges et aux dipôles induits.

Dans les sommations, l'indice j indique que toutes les charges sont considérées et l'indice j' que seules sont considérées les charges négatives.

Par exemple, $\vec{r}_j$ est le vecteur joignant O à un ion Br^- arbitraire ; $\vec{r}_{j'}^-$ joint un ion Br^- à un ion Br^- arbitraire.

Pour les autres notations et les figures, on se reportera au chapitre VII, 2.

L'énergie électrostatique du système s'écrit (VII, 2) :

$$W_e = \frac{e}{2} \sum Z_i \varphi_i = \frac{ne}{2} (\varphi^+ - \varphi^-) \quad (1)$$

$$\text{avec : } \varphi_i = \sum_j \left(\frac{Z_j e}{r_{ij}} - \frac{\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \right) = \varphi_{ci} + \varphi_{di} \quad (2)$$

L'énergie se sépare donc en quatre termes :

$$W_e = \frac{ne}{2} (\psi_c^+ - \psi_c^- + \psi_d^+ - \psi_d^-) \quad (3)$$

Calcul du champ E.

Le champ E existant sur l'ion $Br^- = B$ s'écrit :

$$E = |\vec{E}| = - \frac{\partial \psi_c^-}{\partial r} - \frac{\partial \psi_d^-}{\partial r} = E_c + E_d \quad (4)$$

L'expression de E_d est :

$$\begin{aligned} E_d &= \frac{\partial}{\partial r} \sum_{j'} \frac{\vec{\mu}_{j'} \cdot \vec{r}_{j'}^-}{(r_{j'}^-)^3} \\ &= \alpha E \frac{\partial}{\partial r} \sum_{j'} \frac{\vec{OB}_{j'} \cdot \vec{r}_{j'}^-}{(r_{j'}^-)^3} \end{aligned} \quad (5)$$

Les termes à sommer sont indépendants de ψ et s'écrivent :

$$\begin{aligned} \vec{r}_{j'}^- &= \vec{f}(j') \cdot r \\ \vec{r}_{j'} &= \vec{OB}_{j'} = \vec{g}(j') \cdot r \end{aligned}$$

où $\vec{f}$ et $\vec{g}$ sont des fonctions de l'entier j' , ne dépendant que du polygone ou polyèdre.

D'où
$$E_d = - \frac{\alpha E}{r^3} m$$

ce qui peut s'écrire aussi :

$$E_d = - \frac{K \alpha E}{b^3} \quad (6)$$

où m et K sont des facteurs qui ne dépendent que de la nature du polygone ou polyèdre.

De (4) et (6) on tire :

$$E = E_c / \left[1 + \frac{K \alpha}{b^3} \right] \quad (7)$$

Calcul de l'énergie.

L'énergie peut se décomposer en deux termes :

$$W_{ec} = \frac{ne}{2} (\psi_c^+ - \psi_c^-) \, d\mathbf{u} \text{ aux charges} \quad (8)$$

$$\text{et } W_{ed} = -\frac{e}{2} \sum_i Z_i \sum_{j' \neq i} \frac{\vec{\mu}_{j'} \cdot \vec{r}_{ij'}}{r_{ij'}^3} \, d\mathbf{u} \text{ aux dipôles} \quad (9)$$

$$= -\frac{\alpha e}{2} \sum_{j'} \vec{E}_{j'} \sum_i \frac{\vec{r}_{ij'} Z_i}{r_{ij'}^3}$$

$$\text{Or } \sum_i \frac{Z_i \vec{r}_{ij'}}{r_{ij'}^3} = \frac{1}{e} \vec{E}_{cj'} \quad (10)$$

$\vec{E}_{ij'}$ et $\vec{E}_{cj'}$ sont les champs sur l'ion Br^- désigné par $B_{j'}$; ils sont col-linéaires (radiaux) et respectivement égaux à E et E_c

$$\text{d'où } W_{ed} = -\frac{n\alpha}{2} EE_c$$

$$\text{et } W_c = \frac{n}{2} (e \psi_c^+ - e \psi_c^- - \alpha EE_c) \quad (11)$$

Dans les cas que nous avons traités : $E \simeq E_c$ et, avec une bonne approximation :

$$W_e = \frac{ne}{2} (\psi_c^+ - \psi_c^- - \alpha E_c^2)$$

Cette formule ne fait alors intervenir que les charges

NOTE 3. (Chapitre VIII, 1 b) - Solubilité de Li Br dans l'éther.

Au-dessus de 25°C, la détermination de la solubilité de Li Br ne présente pas de difficulté car sa dissolution est assez rapide.

Entre 18°C et 25°C, la concentration de la solution saturée varie entre 1,8 et 1,2 mole/litre et la dissolution est alors très lente : à 18°C, le temps de mise en équilibre est d'environ trois jours sous agitation magnétique.

Au-dessous de 18°C, si l'on a une phase solide non étherée, il y a deux processus simultanés :



Le processus 1 est très lent, le processus 2 est rapide. Pour éviter d'être gêné par le processus 1, on prend la solution saturée à 18°C ; on la refroidit alors ; il y a aussitôt précipitation de l'éthérate et l'équilibre 2 est rapidement atteint.

Ces difficultés expliquent pourquoi MONNIER n'a pas signalé la très rapide variation de solubilité de Li Br au-dessus de 18°C (environ un facteur 2 tous les 10°C) ; en effet, si l'on agite pendant deux heures du Li Br sous éther vers 18-25°C, on obtient toujours une solution dont la concentration est sensiblement constante : 1,1 - 1,2 mole/litre.

NOTE 4 - Quelques constantes relatives à l'éther diéthylique⁽⁹⁰⁾.

Masse moléculaire = 74,12 Point d'ébullition = 34,48°C

Pression de vapeur (mm de Hg)

: t :	- 48,1 :	- 11,5 :	0	:	15	:	20	:	25	:	30	:	50	:	70	:	100 :
: p :	10	:	100	:	185,5 :	360,7 :	442, 2 :	537,0 :	647 :	1277 :	2296 :	4860 :					

Constantes critiques : $t_c = 193,8^\circ\text{C}$, $p_c = 36,3 \text{ atm.}$

Chaleur de vaporisation à 20°C : 6,488 Kcal/mole
à 34,48°C : 6,380 Kcal/mole

Chaleur spécifique à 20°C : $c_p = 39,88 \text{ cal/mole-degré}$

Température de fusion : $t_f = - 116,3^\circ\text{C}$

Densité 15°C : $d = 0,71925$; 25°C : $d = 0,70778$

Indice à 20°C : $n_D = 1,35272$; $\frac{dn}{dt} = - 0,00056$

Constante diélectrique 20°C : $\epsilon = 4,335$; $\frac{d\epsilon}{dt} = - 0,02$

Moment dipolaire : $\mu = 1,15 \text{ D.}$

BIBLIOGRAPHIE

Systèmes sels-éther diéthylique.

- (1) G. MONNIER. - Thèses Nancy, 1957.
- (2) J. AUBRY et G. MONNIER. - C.R., 1954, 238, 2534.
- (3) K. EKELIN et L.G. SILLEN. - Acta Chem. Scand., 1953, 7, 987.
- (4) U. BERGLUND et L.G. SILLEN. - Acta Chem. Scand., 1948, 2, 116.
- (5) E. WIBERG. - Angew. Chem., 1953, 65, 16.
- (6) A.E. FINHOLD, A.C. BOND et H.I. SCHLESINGER. - J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 1199.
- (7) W.V. EVANS et H.H. ROWLEY. - J. Amer. Chem. Soc. 1930,, 52, 3523.
- (8) H.H. ROWLEY. - J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 1337.
- (9) " " " " " " " " 1937, 59, 621
- (10) H.H. ROWLEY et F.V. COLSON. - J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61 1949.
- (11) H.H. ROWLEY et R.B. ANDERSON. - J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 1908.
- (12) F. DUGELLIEZ et A. RAYNAUD. - Bull. Soc. Chim., 1914, 15, 599 et 727.
- (13) J.R. MASAGUER, A. BUSTELO et M. CARBALLO. - Anales Real. Soc. Espan. y Quim. 1959, 55B, 823 et 835.

Stœchiométrie et stabilité des complexes en solution.

- (14) J. BJERRUM. - Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-fys. Medd. 1946, 22, 1.
- (15) F.J.C. ROSSOTTI et H. ROSSOTTI. - The determination of stability constants, (Mc Graw - Hill 1961), 119.
- (16) P. JOB. - Ann. Chim., 1928, 9, 113.
- (17) A.E. HARVEY et D.L. MANNING. - J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 3217 et 4488.
- (18) H.L. SCHLÄFER. - Komplexbildung in Lösung (Springer Verlag Berlin), 1961, 253.
- (19) P. BONNET et M. CHABANEL. - C.R., 1963, 257, 1307.
- (20) P. HAGENMULLER. - Ann. Chim., 1951, 6, 5.
- (21) W.C. VOSBURGH et G.R. COOPER. - J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 437
- (22) L.I. KATZIN et E. GEBERT. - J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5455
- (23) P. BONNET. - Thèse 3^e cycle, Nancy 1963.
- (24) M. CHABANEL et P. BONNET. - J. Chim. Phys., 1964, 61, 1179.

Théorie du champ des ligandes et structure des complexes.

- (25) L.E. SUTTON. - Chemische Bindung und Molekülstruktur (Springer Verlag Berlin 1961) 83-97.
- (26) J. LEWIS et R.G. WILKINS. - Modern coordination chemistry (Interscience Publishers Inc. N.Y. 1960) 229-300.
- (27) J.S. GRIFFITH. - The theory of transition metal ions (Cambridge university press 1961) 182 - 315.
- (28) L.E. ORGEL. - Chimie des métaux de transition, théorie du champ des ligandes. (Monographie Dunod N° 47, Paris 1964).
- (29) M. WOLSBURG et L. HELMOLZ. - J. Chem. Phys., 1952, 20, 837
- (30) F.A. COTTON, D.M.L. GOODGAME et M. GOODGAME. - J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 167.
- (31) F.A. COTTON, D.M.L. GOODGAME et M. GOODGAME. - J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 4690.
- (32) N.S. GILL et R.S. NYHOLM. - J. Chem. Soc., 1959, 3997.
- (33) D.A. FINE. - J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 1139.
- (34) P. ROS. - Rec. Trav. Chim., 1963, 82, 823.
- (35) R.J.H. CLARK et T.M. DUNN. - J. Chem. Soc., 1963, 1198.
- (36) M.L. DELWAULE, F. FRANCOIS et J. WIEMAN. - C.R. 1939, 208 1818.
- (37) P.J. PROLL et L.H. SUTCLIFFE. - J. Phys. Chem., 1961, 65, 1993

Lois de Raoult et auto-association en solution.

- (38) Y. DOUCET. - Techniques modernes et applications de la cryométrie (Monographie Dunod N° 16 Paris 1959) 159.
- (39) A.V. HILL. - Proc. Roy. Soc., 1930, A 127, 9.
- (40) R.H. MULLER et H.J. STOLTEN. - Anal. Chem., 1953, 25, 1103
- (41) W. SIMON et C. TOMLINSON. - Chimia, 1960, 14, 301.
- (42) F. RAUZIER. - D.E.S. Nancy, 1964.
- (43) J.C.H. CHU. - Thèse, Université du Michigan, 1949 (Chem. Abstr. 1949, 43, 8790 g).
- (44) T.V. TALALEVA et A.N. RODIONOV. - Doklad. Akad. Nauk S.S.S.R., 1964, 154, 174.
- (45) J. MEISENHEIMER et W. SCHLICHENMAIER - Ber., 1928, 61B, 720.
- (46) R. LESPIAU. - C.R. 1897, 125, 1094
- (47) W. BIRKENSTOK. - Z. Phys. Chem., 1928, A 138, 432
- (48) J.J. NEUMAYER. - Anal. Chim. Acta, 1959, 20, 519.

Association en phase gazeuse.

- (49) R.G. MILLER et P. KUSH. - J. Chem. Phys., 1956, 25, 860.
- (50) S.A. OCHS, R.E. COTE et P. KUSH. - J. Chem. Phys., 1953, 21, 459.
- (51) P. KUSH. - J. Chem. Phys., 1953, 21, 1424.
- (52) J. BERKOWITZ et W.A. CHUPKA. - J. Chem. Phys., 1958, 29, 653.
- (53) L. FRIEDMAN. - J. Chem. Phys., 1955, 23, 477
- (54) J. BERKOWITZ et H.A. TASMAN et W.A. CHUPKA. - J. Chem. Phys., 1962, 36, 2170.
- (55) W. KLEMPERER et W.G. NORRIS. - J. Chem. Phys., 1961, 34, 1071
- (56) S. SCHLICK et O. SCHNEPP. - J. Chem. Phys., 1964, 41, 463.
- (57) A. BUECHLER, J.L. STAUFFER et W. KLEMPERER. - J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 4544.
- (58) C.T. O'KONSKI. - J. Chem. Phys., 1955, 23, 1174.
- (59) J. BERKOWITZ. - J. Chem. Phys., 1958, 29, 1386.
- (60) C.T. O'KONSKI et W. HIGUCHI. - J. Chem. Phys., 1955, 23, 1175.
- (61) T.A. MILNE et D. CUBICCIOTTI. - J. Chem. Phys., 1958, 29, 846.
- (62) P.A. AKISHIN et N.G. RAMBIDI. - Z. Phys. Chem., 1960, 213, 111.
- (63) S.H. BAUER, T. INO et R.F. PORTER. - J. Chem. Phys., 1960, 33, 685.
- (64) T.A. MILNE et D. CUBICCIOTTI. - J. Chem. Phys., 1959, 30, 1625.
- (65) S.H. BAUER, R.M. DINER et R.F. PORTER. - J. Chem. Phys., 1958, 29, 991
- (66) F.J. ROSSOTTI et H. ROSSOTTI. - J. Phys. Chem., 1961, 65, 1376.
- (67) J. BERKOWITZ, D.A. BAFUS et T.L. BROWN. - J. Phys. Chem., 1961, 65, 1380.
- (68) G. PLATEL. - J. Chim. Phys., 1965, 62, 1176.
- (69) M. CHABANEL. - J. Chim. Phys., 1965, 62, 678.
- (70) V.S. RAO et P. KUSH. - J. Chem. Phys., 1961, 34, 833.

Références diverses.

- (71) E.S. RITTNER. - J. Chem. Phys., 1951, 19, 1030.
- (72) A. HONIG, M. MANDEL, M.L. STITCH et C.H. TOWNES. - Phys. Rev., 1954, 96, 629.
- (73) G. KLOPMAN. - J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 4550
- (74) R.S. BERRY, C.W. REIMANN et G.N. SPOKES. - J. Chem. Phys., 1962, 37, 2278
- (75) R.H. STOKES. - J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 979.
- (76) J.R. TESSMAN, A.H. KAHN et W. SHOCKLEY. - Phys. Rev., 1953, 92, 890
- (77) H. CONROY. - Advances in organic chemistry : Methods and results, Vol. 2 (Interscience Pub. N.Y. 1960) 287.

- (78) P. BONNET. - Travaux non publiés.
- (79) J. BARRIOL et A. WEISBECKER. - J. Chim. Phys., 1965, 62, 623.
- (80) D.D. ELEY et M.G. EVANS. - Trans. Farad. Soc., 1938, 34, 1093.
- (81) D.R. ROSSEINSKY. - Chem. Rev., 1965, 65, 467
- (82) J.B. HASTED, R.M. RITSON et C.H. SOLLIE. - J. Chem. Phys.,
1948, 16, 1
- (83) E. GLUECKAUF. - Trans. Farad. Soc., 1964, 60, 1637.
- (84) C.W. EASLEY et B.F. BRANN. - J. Amer. Chem. Soc., 1912, 34,
137.
- (85) G. CHARLOT et D. BEZIER. - Analyse quantitative minérale (Masson
1955).
- (86) Méthodes d'analyses complexométriques par les Titriplex (Etablisse-
ments Merck, Darmstadt).
- (87) C.L. WILSON et D.W. WILSON. - Comprehensive analytical chemistry
1B (Elsevier, 1960 a) p 228, b) P. 288 - 385.
- (88) J.N. BRÖNSTED. - Z. Phys. Chem., 1906, 55, 371
- (89) A. EUCKEN et E. WICKE. - Grundriss der physikalischen Chemie
(Akademisches Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1959), 525.
- (90) A. WEISSBERGER. - Technique of organic Chemistry, Vol. VII :
Organic solvents (Interscience pub., N.Y., 1955), 119.
- (91) GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie . - Vol. 20 (Verlag Chemie.
G m b H, Weinheim/Bergstrasse, 1960), 258-266.

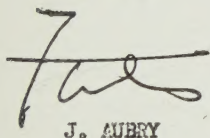
Nom de l'Etudiant CHABANEL Martial

Nature de la Thèse : Doctorat ès sciences

Titre de la Thèse Etude physico chimique des complexes formés
à partir du bromure de lithium dans l'éther diéthylique

Vu et Approuvé
Nancy le 29/1/66

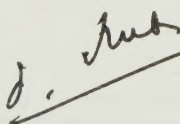
Le Doyen


J. AUBRY

Vu et Permis d'Imprimer

Nancy le 31 JANV. 1966

Le Recteur
Président du Conseil de
l'Université



P. INBS



DEUXIEME THESE

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achévé d'imprimer le 25 Février 1966
à l'atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépot légal N° 180 E.N.S.I.C. Editeur
1er trimestre 1966

